

17232-MM-W

# Université de Rouen Normandie UFR Sciences et techniques

## æ

Stage effectué au laboratoire Morphodynamique Continentale et Côtière (M2C)

Rapport en vue de l'obtention du grade de la 2ème année de Master Gestion de l'Environnement, Gestion Durable des Hydrogéosystèmes

# Du pigment photosynthétique à la reconstruction de l'état trophique

par imagerie hyperspectrale et d'une approche multisite

PAR : Jeanne Auboiron

Sous la direction de DR. MAXIME DEBRET, Sédimentologue, Professeur et de POSTDOC. KEVIN JACQ, Chimiste

Membres du jury:

**Responsable Universitaire :** DR. SOPHIE LE BOT, Sédimentologue, Professeur

**Tuteur Universitaire :** DR. YOANN COPARD, Géologue et géochimiste des matières organiques, Professeur

Date de soutenance : 17 juin 2021

# Table des matières

Introduction 1							
1	Etat 1.1 1.2 1.3	t de l'art         Paléoproductivité dans les lacs et lagunes         1.1.1       Dynamique des masses d'eau lacustres et lagunaires         1.1.2       Etats trophique des masses d'eau         1.1.3       Facteurs influents sur l'état trophique         1.1.4       Changement d'un état oligotrophe en état eutrophe         1.2.1       Pigments algaux et bactériens sédimentaires         1.2.2       Conservation du pigment en milieu aquatique         1.2.3       Signatures spectrales des pigments         1.2.3       Méthodes chimiques         1.3.1       Méthodes chimiques	<b>2</b> 2 4 5 5 6 7 9 10 11 11 11				
ŋ	1.4	1.3.3       Approches par imagerie hyperspectrale	12 13				
2	Site	s d'etude	14				
3	Mat 3.1 3.2 3.3	Sériels et méthodes de l'analyse pigmentaire         Archives sédimentaires         Imagerie Hyperspectrale         3.2.1         Description technique de l'instrument         3.2.2         Acquisition des données         3.2.3         Normalisation et visualisation des données spectrales         3.2.4         Analyse des données spectroscopiques         3.2.5         Indices spectroscopiques         Active des données         Analyse         Analyse	<ol> <li>19</li> <li>19</li> <li>20</li> <li>21</li> <li>21</li> <li>23</li> <li>24</li> <li>25</li> <li>27</li> </ol>				
4	<b>Rés</b> 4.1 4.2	2       Analyse qualitative des données spectrales       2         2       Quantification et représentation des absorptions       3					
5	<b>Inte</b> 5.1 5.2 5.3 5.4	Interprétations et discussion35.1Identification des pigments photosynthètiques35.2Comparaison des indices spectroscopiques35.3Répétabilité des indices GSDP par rapport à différents milieux35.4Quantification des chloro-pigments3					
Co	onclu	sions et perspectives	43				
Remerciements							

## 1

Bibliographie	45
Annexes	i
Annexe : État de l'art	i
Annexes : Résultats	iii
Annexes : Discussion	xxii
Bilan du stage	xli
Résumé / Abstract	xlii

## Introduction

Au cours des quatre dernières décennies, l'eutrophisation a sans aucun doute été la menace mondiale la plus grave pour la qualité de nos ressources en eau douce [SMITH *et al.* 2006]. Une étude du Comité international de l'environnement des lacs a indiqué au début des années 90 que 40 à 50% des lacs et réservoirs étaient eutrophisés [LEVAIN *et al.* 2018]. Bon nombre de ces plans d'eau sont extrêmement importants pour l'approvisionnement en eau potable [LIKENS *et al.* 2009.]

Afin d'évaluer l'évolution des lacs et lagunes, les archives sédimentaires offrent des marqueurs de l'état trophique : les pigments algaux et bactériens. Ils sont classiquement utilisés pour recueillir des informations sur la productivité aquatique, l'eutrophisation, le réseau alimentaire et les conditions de lumière, et les températures de l'eau dans les milieux aquatiques [ZÜLLIG 1986; LAMI *et al.* 2009]. Parmi les pigments les plus courant, la chlorophylle-a (chl-a) et ses dérivés (phéopigments a, Pheo-a) sont largement utilisés comme marqueurs de production de la biomasse phytoplanctonique [BIANCHI & CANUEL 2011; MCGOWAN 2007; BUTZ *et al.* 2017; SANCHINI *et al.* 2020].

Il est nécessaire d'identifier et de quantifier les pigments photosynthétiques dans le but de recontextualiser l'impact du réchauffement climatique et la dimension de l'eutrophisation dans les milieux lacustres et lagunaires. L'identification des pigments est classiquement réalisée à partir de la chromatographie liquide à haute performance qui est destructrice, très longues et coûteuses. À l'inverse, l'imagerie hyperspectrale est une méthode de core-logging présentant une haute résolution d'analyse pour un temps d'acquisition rapide. C'est à travers cette méthode et les archives sédimentaires obtenues en milieu lacustre et lagunaire que sera déterminée une nouvelle méthode pour l'identification de multiples pigments photosynthétiques. Celle-ci permettra la mise en avant des informations sur la production pour comprendre l'ampleur et la variabilité de l'eutrophisation naturelle et anthropique, du cycle des nutriments et de la température dans les systèmes aquatiques à travers le temps. Les résultats participeront à la réalisation d'indicateurs supplémentaires concernant les reconstructions des changements environnementaux dans les archives sédimentaires.

L'état de l'art permettra de faire le bilan sur ce qui a déjà été fait et de mettre en avant l'intérêt de cette étude. Ensuite, les différents sites seront présentés avec une description du contexte géographique, géologique et climatique sous forme de carte d'identité. Une description de l'imagerie hyperspectrale et des méthodes qui ont servi à l'étude pour les analyses sédimentaires seront résumées. Le quatrième chapitre décrit de manière synthétique l'ensemble des résultats obtenus par imagerie hyperspectrale. Enfin, une interprétation et discussion comparative avec la littérature de ces mêmes résultats permettront de mettre en avant l'identification et la quantification des pigments à travers une nouvelle méthode.

# 1|Etat de l'art

## 1.1 Paléoproductivité dans les lacs et lagunes

#### 1.1.1 Dynamique des masses d'eau lacustres et lagunaires

Les lacs et lagunes sont sensibles aux conditions météorologiques et climatiques (température et vent) ce qui impact leur régime thermique [CANTIN *et al.* 2011]. La température est un paramètre essentiel qui conditionne les fonctionnements chimiques et biologiques des lacs et lagunes et qui varie au cours du temps (figure 1.1). A l'échelle de la saison, les changements de température atmosphérique peuvent entraîner des variations de la température de l'eau, et provoquent un retournement des masses d'eau. Ce retournement est causé par les différences de températures entre le fond plus chaud et les masses d'eau de surface froide, et donc plus denses, s'enfoncent sous les couches plus chaudes. Le déclenchement de ce phénomène peut être facilité par la présence de vents. Moins un hiver est froid et moins le brassage sera important. Le retournement des lacs peut se produire plusieurs fois par an.

Parmi les différents comportements de mélange, la plupart des milieux aquatiques continentaux sont holomictiques. Ce mélange se produit au moins une fois par an (i.e. Lac Dziani, Mayotte). Il peut être entraîné par le vent qui pousse les masses d'eau de surface en forçant le retournement du lac. Pour un lac dimictique (figure 1.1 (a)), le mélange des eaux se produit deux fois par an, habituellement aux inter-saisons, au printemps et en automne (i.e. Lac Grenouilles, France). Un lac polymictique (i.e. Lac de SonKul, Kirghizistan) connaît ce mélange plusieurs fois par an par la variation de température atmosphérique engendrée par les conditions climatiques.

Dans les lacs et lagunes méromictiques (i.e. le lac Pavin en France est un lac de cratère méromictique), les masses d'eau du lac restent non mélangées (figure 1.1 (b)) [WALKER 2005]. Les conséquences, de cette stratification, sont que la couche plus profonde (la couche hypolimnion) n'est pas renouvelée en oxygène où il y règne une condition anoxique (manque de dioxygène (O2) d'un milieu). Très peu d'organismes peuvent vivre dans un environnement aussi pauvre en oxygène, globalement uniquement les bactéries (i.e. la bactérie pourpre sulfureuse). Ce type de milieu méromictique peut se former pour un certain nombre de raisons mais essentiellement parce que le bassin est exceptionnellement profond et encaissé par rapport à la superficie du milieu ou parce que la couche inférieure du lac ou de la lagune est très salée et plus dense que les niveaux plus élevés de l'eau. Les couches de sédiments au fond d'un lac méromictique restent relativement peu perturbées, car il y a très peu d'organismes vivants physiques susceptibles de participer au mélange et très peu d'oxygène par attiser la dégradation des déchets ou d'une décomposition chimique [GULATI et al. 2017].



FIGURE 1.1 – Cycle annuel typique de stratification et de mélange (a) d'un milieu dimitique et (b) d'un milieu méromictique [modifié à partir de DE LANOIS & GREEN 2011; GULATI *et al.* 2017]

La dynamique de mélange dans un lac est importante pour l'oxygène et les nutriments dans la colonne d'eau et donc pour les organismes vivants [WETZEL 2001; SAVY *et al.* 2003]. Le mélange amène les nutriments, concentrés dans le niveau inférieur, vers la surface. Cela permet aux nutriments de pénétrer dans divers réseaux trophiques et conduit au développement d'algues et de micro-organismes [GORHAM & BOYCE 1989].

A l'heure actuelle, l'effet combiné de l'apport excessif de nutriments (engrais azoté) et le réchauffement climatique devraient accroître la diminution de la concentration en oxygène dissous : l'hypoxie dans les environnements lacustres et lagunaires [DIAZ & ROSENBERG 2008; POSCH *et al.* 2012]. L'hypoxie est une condition dans laquelle l'environnement naturel où les organismes n'ont pas assez d'oxygène [DIAZ & ROSENBERG 2008; FRIEDRICH *et al.* 2014]. Par exemple, le milieu aquatique est dans un état de carence en oxygène, donc le développement des organismes aquatique est limité. Cela peut être le cas après une croissance rapide des organismes amenant à consommer plus d'oxygène que l'environnement ne peut en produire ou en récupérer en condition hypoxique. Les activités humaines amplifient ce phénomène : la diffusion d'engrais agricoles et le rejet d'eaux usées sont propices à la présence de nitrates et de phosphates dans les estuaires, les lagunes et les lacs.

Par ailleurs, l'augmentation de l'apport en nutriments, l'augmentation thermique causée par le réchauffement climatique, et la diminution de la teneur en dioxygène dissous stimulent la croissance de certains organismes, comme les bactéries autotrophes, ce qui favorise un changement d'état trophique vers l'eutrophisation [LEVIN *et al.* 2009; MARCHIORO *et al.* 2014].

#### 1.1.2 Etats trophique des masses d'eau

Les états trophiques des masses d'eau sont basés sur la fertilité des écosystèmes aquatiques [R. CARLSON 1977]. Le terme trophique provient de la racine « trophée » qui signifie nutriment. Les milieux aquatiques sont classés en fonction de la quantité d'éléments nutritifs disponible (phosphore et l'azote) pour les organismes. Les lacs et lagunes les plus fertiles contiennent plus de nutriments et donc plus de plantes et d'algues.

L'état trophique est conçu pour classer les masses d'eau en fonction de leur productivité biologique [WANG et al. 2018]. Cette méthode est basée sur les concentrations de phosphore total, de chlorophylle a et les profondeurs de Secchi près de la surface (table 1.1) [R. CARLSON 1977]. Cette classification attribue des seuils numériques aux conditions trophiques qui sont généralement utilisés pour décrire le large éventail des conditions de qualité de l'eau des lacs et des réservoirs [T. CARLSON & RIPLEY 1997. Pour les masses d'eau oligotrophe, l'approvisionnement en nutriments est limité. Il est généralement faible en concentrations de phosphore et d'algues avec une bonne oxygénation [BÉDARD 1988]. Les lacs mésotrophes ont un apport en nutriments modéré. Néanmoins, ils ont une tendance à produire des efflorescences algales modérées et présentent parfois des appauvrissements en oxygène dans les zones les plus profondes du lac. Les lacs eutrophes ont une grande quantité de nutriments et de graves problèmes de qualité de l'eau. Les floraisons d'algues saisonnières et l'appauvrissement de l'oxygène sont courants dans les zones plus profondes du lac en situation d'eutrophisation [POTVIN 1976].

TABLE 1.1 – Les valeurs de l'indice d'état trophique (chlorophylle, Profondeur Secchi, Phosphore total), et les attributs de l'état trophique modifié à partir de [R. CARLSON & SIMPSON 1996]. Avec IET : indice d'état trophique; chl : chlorophylle; PS : profondeur de Secchi; PT, phosphore total;  $\mu g/L$  : microgramme par litre; m : mètre; < : inférieur à; > : supérieur à.

IET	chl ( $\mu g/L$ )	PS (m)	PT ( $\mu g/L$ )	Etat trophique
<30	< 0.95	>8	<6	<b>Oligotrophe</b> : Eau claire, oxygène tout au long de l'année dans le l'hypolimnion
30-40	0.95 – 2.6	8-4	6 - 12	L'hypolimnie des lacs peu profonds peut de- viennent anoxiques
40–50	2.6–7.3	4–2	12-24	<b>Mésotrophie</b> : Eau modérément clair, probabi- lité croissante d'anoxie hypolimnétique pendant l'été
50-60	7,3-20	2-1	24-48	<b>Eutrophie</b> : Hypolimnie anoxique, problèmes de macrophytes possibles
60-70	20-56	0,5-1	48-96	Les algues bleues dominent, problèmes d'écume et de macrophytes
70-80	56 - 155	0,25-0,5	96-192	<b>Hyper-Eutrophie</b> (limitée par la lumière pro- ductivité) : Les algues denses et macrophytes.

Dans les systèmes lagunaires, la situation est différente et, bien que l'azote soit fréquemment consi-

déré comme le nutriment limitant, des relations quantitatives simples entre l'apport de nutriments et la production primaire ne sont pas établies. Ils sont classés selon leurs niveaux de chlorophylle planctonique. Les environnements ont été classés comme oligotrophes (<0,1 g/L), mésotrophes (0,1-1) et eutrophes (>1), approximativement équivalents en matière de production primaire à <50, 50-200, et >200 gC/m<sup>2</sup>. Les conditions eutrophes ne sont pas néfastes mais entraînent une productivité accrue et une diversité écologique.

Ces états trophiques pourraient être principalement associés à l'énergie solaire absorbée dans l'eau ou à l'augmentation en apport nutritif engendrée par le forçage naturel (i.e. ruissellement des eaux du bassin versant) et/ou l'impact anthropique (i.e. rejets industriels) [GIGUET-COVEX *et al.* 2010].

#### 1.1.3 Facteurs influents sur l'état trophique

Le passage des lacs de la catégorie oligotrophe à la catégorie hypereutrophe est un processus naturel qui se produit au fur et à mesure que les lacs vieillissent en raison de l'ajout de nutriments et de matières organiques provenant de leur bassin versant [PACE 1986, BRENNER *et al.* 1999]. Le ruissellement des eaux entraînant l'érosion du bassin versant, les apports éoliens, ainsi que la lumière et la température en référence à la photosynthèse peuvent également produire une augmentation du risque de la prolifération, c'est le cas pour le lac Bastani (Corse, France). Si les écosystèmes aquatiques sont profonds ou non, le temps de résidence de l'eau impact la qualité de l'eau et l'oxygénation [BROOKS *et al.* 2001].

Les effluents des zones urbanisées comme les eaux usées domestiques, les déchets industriels (les effluents industriels déversés dans les cours d'eau ou les effluents des stations d'épuration) ou l'augmentation du ruissellement en zone urbaine sont considérés comme des sources ponctuelles influents également sur l'état trophique [MESNAGE *et al.* 2002]. Les effluents des zones habitées possédant des fosses septiques déficientes, ou des effluents agricoles (les lessivages des engrais azotés ou phosphatés et les déjections animales) sont des sources diffuses, c'est le cas pour la Lagune de Medjerda en 2006 [GUASMI *et al.* 2006].

#### 1.1.4 Changement d'un état oligotrophe en état eutrophe

Les facteurs naturels et/ou anthropiques entraînent un phénomène de décomposition de la production primaire en dégradation aérobie (contient du dioxygène) où les bactéries aérobies (qui dépendent du dioxygène) augmentent leur consommation en oxygène qui vient à manquer et les bactéries anaérobies (qui ne dépendent pas du dioxygène) se développent en dégageant des substances toxiques tels que le méthane, l'ammoniac, l'hydrogène sulfuré, etc (figure 1.2 (a)) [DILLON & RIGLER 1975, BROOKS *et al.* 2001]. Ce processus est appelé eutrophisation engendré par un changement de l'état trophique (ou crise dystrophique). Ceci confère à ces milieux une augmentation de la productivité en bactérie (pourpre ou verte) ainsi qu'en algues. Cette augmentation va favorise la mise en place de zones anoxiques dans les sédiments ou les eaux profondes à cause de la formation de l'hypoxie donnant à l'eau la couleur du micro-organisme le plus abondant (rouge dans le cas de la figure 1.2 (b) due à la présence des bactéries pourpres anoxygéniques). La présence de sulfates, par exemple, favorise le développement des sulfato-réducteurs et l'accumulation de sulfures toxiques dans les sédiments et éventuellement des eaux [CAUMETTE 1986]. Des études de cas ont montré que les conditions anoxiques peuvent persister même lorsque les symptômes d'eutrophisation ont disparu [JACQUET *et al.* 2012].



FIGURE 1.2 – Schéma des processus amenant à (a) un changement de l'état trophique (prolifération algale) et (b) aux phénomènes d'eaux rouges bactériennes à la suite de la dégradation de ces algues (modifié à partir GBOURBONNAIS 2018).

Dans l'objectif d'identifier ces changements trophiques des masses d'eaux, lacustres et lagunaires, plusieurs auteurs [KLING *et al.* 1992; HONGVE 2002; J. SMOL *et al.* 2010; LI *et al.* 2013; BUTZ *et al.* 2017] indiquent avoir obtenu des reconstitutions de leur paléoproductivité grâce aux différents marqueurs sédimentaires, tel que l'augmentation de la matière organique préservée, ou l'étude des pollens et des spores fossilisés piégés dans les couches successives de sédiments [MILLET *et al.* 2010; ARNAUD *et al.* 2012].

## 1.2 Marqueur de l'état trophique

Les études ont souvent été réalisées à partir de la paléopalynologie, mais également des pigments photosynthétiques [PRÉVOT p. d.; BÉDARD 1988; MOSS et al. 1994; MCGOWAN et al. 2005; BLAIS 2008; P. LEAVITT et al. 2009; TARANU et al. 2015; HUISMAN et al. 2018; JACQUET 2019; RAPUC et al. 2020; SANCHINI et al. 2020]. Les pigments algaux et bactériens, contenus dans les sédiments, ont été utilisé depuis des décennies pour recueillir des informations sur les communautés d'algues, la productivité aquatique, l'eutrophisation, ou encore la réaction d'oxydoréduction (i.e. méromiticque) dans les lacs [DALES 1960; MCGOWAN 2007; ZAPATA et al. 2012]. Ils contiennent des informations sur la paléoproduction qui permet de comprendre la variabilité des ressources naturelles et l'eutrophisation anthropique, le cycle des nutriments et les changements de température dans les systèmes aquatiques au fil du temps [BELLE et al. 2018].

### 1.2.1 Pigments algaux et bactériens sédimentaires

Un pigment photosynthétique est un terme générique pour une molécule qui a la capacité d'absorber l'énergie de la lumière du soleil à certaines longueurs d'onde et de la rendre disponible pour l'appareil photosynthétique. La couleur d'un pigment va dépendre des longueurs d'onde absorbées. Les pigments organiques sont des molécules aromatiques (présentant un ou plusieurs cycles) dotées de groupements chromophores [REUSS *et al.* 2005]. Un chromophore est la partie d'une molécule responsable de sa couleur. Dans les plantes terrestres, il existe deux classes de ces pigments photosynthétiques, les chlorophylles et les caroténoïdes [GEST 2002].

La principale différence entre la chlorophylle et les caroténoïdes est la couleur de réflexion. La chlorophylle reflète les longueurs d'onde vertes; par conséquent, elle est visible en vert. Tandis que les caroténoïdes reflètent les longueurs d'onde jaunes à rouges, par conséquent, le jaune, l'orange et le rouge sont visibles. De plus, la chlorophylle est le principal pigment photosynthétique qui participe directement à la photosynthèse, tandis que les caroténoïdes sont des pigments auxiliaires. Il existe plusieurs types de chlorophylle, à savoir la chlorophylle a, b, c, d et f alors qu'il existe deux principaux types de caroténoïdes, à savoir le carotène et les xanthophylles. Concernant les bactériochlorophylles, elles sont des pigments photosynthétiques du même groupe que les chlorophylles et sont présentes chez différentes bactéries autotrophes[WETZEL 2001].

Les chloro-pigments (chlorophylles et bactériochlorophylles), les caroténoïdes (carotènes et xanthophylles) ainsi que les phycobilines (chromophores présents chez les bactéries de type cyanobactérie) peuvent être trouvés dans tous les produits photosynthétiques des organismes aquatiques (table 1) [BONILLA *et al.* 2009]. Les pigments photosynthétiques se trouvant dans les sédiments lacustres proviennent principalement des algues planctoniques, et des bactéries phototrophes (organismes qui utilisent la lumière comme source d'énergie pour ses synthèses) et autotrophes (capables de générer leur propre matière organique à partir d'éléments minéraux) [B. LEAVITT *et al.* 2001; WETZEL 2001]. TABLE 1.2 – Les principaux pigments photosynthétiques et leurs occurrences microbiologiques (modifié à partir de DALES 1960;RICKETTS 1970; SHILO *et al.* 1971; WHITTLE & CASSELTON 1975;GEITLER 1977; S. LEAVITT *et al.* 1993; FIALA *et al.* 1994; BIJMA *et al.* 1998;BAILEY *et al.* 1998;SERRAO *et al.* 1999;WILTSHIRE *et al.* 2000; B. LEAVITT *et al.* 2001; GUILIZZONI *et al.* 2002;HEIMANN *et al.* 2002; GUILIZZONI & LAMI 2003; HODGSON *et al.* 2005;SMITH *et al.* 2006; COLOMBO-PALLOTTA *et al.* 2006; MCGOWAN 2007; CAMPBELL & REECE 2007; VOLENT *et al.* 2009; BACHVAROFF *et al.* 2009; WIJESEKARA *et al.* 2010; CASTAÑEDA *et al.* 2011; RAVEN *et al.* 2011;OREN 2011; RAVEN *et al.* 2012;CORMACI *et al.* 2012; FALKOWSKI *et al.* 2013; HAMILTON *et al.* 2016; BUTZ *et al.* 2017; MISUMI & SONOIKE 2017; ERRATT *et al.* 2018; WIENHUES 2019; CROUZET *et al.* 2019; PNIEWSKI 2020; TANIGUCHI *et al.* 2021)

Groupe	Pigments photosynthétique	es Occurrence micro-organismes (exemples)			
Caroténoïdes					
Xanthophylles	19'-butanoyloxyfucoxanthin	Algues brunes, Algues brun-dorées			
Xanthophylles	Alloxanthin	Algues brunes, Algues brun-dorées			
Xanthophylles	Canthaxantine	Cyanobactéries, Herbivores			
Xanthophylles	Diadino and Diatoxanthin	Algues (brunes, brun-dorées, rouges, jaune-vertes), Diatomées			
Xanthophylles	Divinyl Chlorophyll a	Algues brunes, Cyanobactéries			
Xanthophylles	Divinyl Chlorophyll b	Algues vertes, Cyanobactéries			
Xanthophylles	Fucoxanthin	Algues brunes, Algues rouges, Diatomées			
Xanthophylles	Lutein	Algues rouges, Algues vertes, Cyanobactéries			
Xanthophylles	Neoxanthin	Algues vertes			
Xanthophylles	Péridinin	Algues brunes, Diatomées			
Xanthophylles	Prasinoxanthin	Algues vertes			
Xanthophylles	Violaxanthin	Algues vertes, Algues brunes			
Xanthophylles	Zeaxanthin	Algues rouges, Cyanobactéries			
Carotènes	α-carotène	Algues Rouges			
Carotènes	β-carotène	Algues (brunes, brun-dorées, rouges, jaune-vertes), Diatomées			
		Chlorophylles			
Chlorines	Chlorophyll a	Algues, Bactéries vertes, Diatomées, Végétaux supérieurs			
Chlorines	Chlorophyll b	Algues vertes, Végétaux supérieurs			
Phytoporphyrines	Chlorophyll c (c1+c2)	Algues (brunes, brun-dorées, rouges, jaune-vertes), Diatomées			
Phytoporphyrines	Chlorophyll c3	Algues rouges			
Chlorines	Chlorophyll d	Algues bleues, Cyanobactéries			
Chlorines	Chlorophyll f	Algues bleues, Cyanobactéries			
Chlorines	Chlorophyllide a	état libre dans les cellules végétales			
	Déri	vées des chlorophylles			
Chlorines	Phaeophorbide-a	Produits de dégradation des chlorophylles			
Chlorines	Pheophorbide a	Produits de dégradation des chlorophylles			
Chlorines	Pheophorbide a EE	Produits de dégradation des chlorophylles			
Chlorines	Pheophytin a	Produits de dégradation des chlorophylles			
Chlorines	Pyropheophorbide a	Produits de dégradation des chlorophylles			
Chlorines	Pyropheophythin a	Produits de dégradation des chlorophylles			
	Ba	actériochlorophylles			
Bactériochlorines	Bacteriochlorophyll a	Bactéries			
Bactériochlorines	Bacteriochlorophyll b	Bactéries pourpres sulfureuses ou non sulfureuses			
Bactériochlorines	Bacteriochlorophyll c	Bactéries sulfureuses vertes, Bactérie vertes filamenteuses			
Bactériochlorines	Bacteriochlorophyll d	Bactéries sulfureuses vertes, Bactérie vertes filamenteuses			
Bactériochlorines	Bacteriochlorophyll e	Bactéries sulfureuse vertes			
Bactériochlorines	Bacteriochlorophyll g	Heliobacteriaceae			
Phycobilines					
Phycobilines	Phycocyanobiline	Cyanobactéries, Algues bleues, Algues rouges			
Phycobilines	Phycoérythrobiline	Cyanobactéries, Algues bleues, Algues rouges			
Phycobilines	Phycourobiline	Cyanobactéries, Algues bleues, Algues rouges			
Phycobilines	Phycoviolobiline	Cyanobactéries, Algues bleues, Algues rouges			
Phycobilisomes	Allophycocyanine	Cyanobactéries, Algues bleues, Algues rouges			
Phycobilisomes	Phycocianine	Cyanobactéries, Algues bleues, Algues rouges			
Phycobilisomes	Phycoerythrine	Cvanobactéries, Algues bleues, Algues rouges			

#### 1.2.2 Conservation du pigment en milieu aquatique

Dans les milieux aquatiques, la lumière, lors de sa pénétration dans l'eau, subit des modifications (figure 1.3). Les radiations de grandes longueurs d'onde sont d'abord absorbées, alors que les plus petites pénètrent plus profondément. L'eau se comporte comme un filtre qui absorbe progressivement les radiations lumineuses dans l'ordre décroissant de leurs longueurs d'onde (figure 1.3). L'adaptation des pigments assimilateurs a permis aux divers groupes d'algues (brunes, rouge, vert, etc) la colonisation des différents milieux. L'intensité lumineuse élevée atteignant la colonne d'eau favorise le développement des bactéries phototrophes ou dans le cas contraire, autotrophes.



FIGURE 1.3 – Représentation du spectre de la lumière en fonction de la profondeur de l'eau et de la répartition verticale théorique des différentes algues décomposées en trois groupes (vertes, brunes et rouges) en fonction de leur capacité d'adaptation.

Lors de la décomposition des macrophytes (ensemble des plantes aquatiques macroscopiques), les molécules des pigments vont se dégrader dans la colonne d'eau [B. LEAVITT *et al.* 2001]. La présence de l'oxygène à travers la colonne d'eau rend ces composés des molécules des pigments sensibles à la photo-oxydation et à la dégradation. Cependant, les réactions suite à cette dégradation vont modifier les molécules tout en conservant l'anneau macrocyclique (la partie chromophore) de celles-ci due à sa stabilité résultant en pigment identifiable [MEYERS 1994; GUILIZZONI & LAMI 2003; REUSS *et al.* 2005; WOLFE *et al.* 2006]. D'après S. LEAVITT *et al.* 1993; GUILIZZONI *et al.* 2002 les concentrations des pigments dans la colonne d'eau et dans les sédiments peuvent être en forme pure (i.e. Chlorophylle-a), ou sous forme de produit dégradé (i.e. Phéopigment).

Bien que la dégradation dans la colonne d'eau soit plus importante que la diagenèse, cette dernière a aussi une influence sur le signal des pigments. Dans les écosystèmes lacustres, la concentration de l'oxygène à l'interface des sédiments a une forte influence sur les processus de diagenèse. Les concentrations des pigments sont plus fortes dans les lacs qui présentent un fond anoxique, en raison d'une réduction de l'oxydation des sédiments ainsi qu'une diminution de l'ingestion et de la bioturbation par la communauté benthique [ZAPATA *et al.* 2012]. Cette concentration peut être quantifiable à partir de la signature spectrales des pigments photosynthètiques. Cette dernière permet également son identification.

### 1.2.3 Signatures spectrales des pigments

Les pigments absorbent à différentes longueurs d'onde, ce qui permet de caractériser leur signature avec un spectre d'absorption (figure 1.4). Celles qui ne sont pas absorbées sont réfléchies, et c'est celles-ci que l'on perçoit comme étant caractéristique d'un pigment [HORTON *et al.* 1994]. Par exemple, les molécules de chlorophylle absorbent les longueurs d'onde bleues à 435 nm et rouges à 674 nm et réfléchissent la lumière verte, et inversement, pour les bactériochlorophylles (figure 1.4). La plupart des organismes photosynthétiques ont une variété de pigments différents, de sorte qu'ils peuvent absorber l'énergie d'une large gamme de longueurs d'onde comme les algues rouges qui sont caractérisées par les pigments de chlorophylle-a et -b (chl-a, chl-b) et phycocyanine (figure 1.4)[REUSS *et al.* 2005]. Tout comme il existe différentes absorptions possibles pour un type de pigment tel que la phycocyanine de 480 à 570 (figure 1.4 et annexe 5.5).



FIGURE 1.4 – Les spectres d'absorptions caractéristiques de différents pigments tels que pour la chlorophylle-a et ses dérivées (courbe verte), la bactériochlorophylle-a et ses dérivées (courbe violette), les caroténoïdes (courbe orange), la phycoérythrine (courbe bleue) associée à leurs longueurs d'onde. Ci-dessous, une frise résumant les différentes zones d'absorption caractéristiques par pigment retrouvées dans la littérature où certains étant observés en liquide et pas sur matrice solide (\*).

L'interprétation des données spectrales avec les absorptions est permise grâce à différentes études (en chromatographie ou en spectroscopie) caractérisant différentes molécules. Par exemple, d'après TANIGUCHI *et al.* 2021 l'absorption à 690 nm est spécifique des chl-d. Une synthèse bibliographique, réalisée durant ce stage, a permis de mettre en avant des zones d'absorption des différents pigments photosynthétiques dans le domaine du visible et du proche infra-rouge (figure 1.4 et annexe 5.5). Celles-ci serviront à faciliter l'identification des pigments et donc l'interprétation des différentes absorptions pour chaque spectre.

Il a été possible de retrouver des pigments datant de plus de 56 000 ans dans des sédiments marins [WATTS & MAXWELL 1977]. Ils permettent d'obtenir des informations sur la paléoproductivité du milieu. La reconstruction des changements environnementaux d'un système lacustre est permise grâce à ces marqueurs.

### **1.3** Identification et quantification des pigments sédimentaires

#### 1.3.1 Méthodes chimiques

L'identification et la quantification des pigments sédimentaires sont principalement obtenues par des techniques analytiques avancées telles que chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et chromatographie en phase gazeuse (GC). Ces outils permettent de mesurer les concentrations de pigment dans les échantillons de plantes et d'algues. HPLC peut identifier la plupart des chlorophylles et des caroténoïdes, y compris leurs produits de dégradation tels que les phéophytines et les phéophorbides, pour autant que des normes pigmentaires pertinentes soient disponibles ou l'existence de protocoles associés [MANTOURA *et al.* 1983]. Cependant, la préparation des échantillons et la mesure avec des méthodes physiques et chimiques sont généralement très longues et coûteuses, ce qui limite souvent le nombre d'échantillons qui peuvent être analysés. L'analyse d'un échantillon prend entre 20 et 30 minutes [WRIGHT *et al.* 1991]. Lorsque les échantillons contiennent jusqu'à 30 pigments inconnus différents, les coûts des seuls standards, permettant de caractériser et quantifier les pigments, peuvent être relativement important. En conséquence, à long terme (ex : Holocène) les reconstructions sont limitées par la résolution temporelle et le nombre d'échantillons pouvant être traitées dans un délai raisonnable. Par conséquent, les méthodes d'imagerie spectrale non destructives connaissent un intérêt croissant [BUTZ *et al.* 2015; J. SMOL *et al.* 2010].

#### 1.3.2 Méthodes spectroscopiques

Les dosages spectrophotométriques en liquide impliquent la résolution d'équations simultanées. Les concentrations de pigments inconnus sont modélisées en fonction de l'absorbance mesurée aux longueurs d'onde de pics spécifiques du pigment [GRIMM *et al.* 2007]. Au mieux, ces méthodes peuvent être utilisées pour quantifier les chl-a, chl-b et chl-c [JEFFREY *et al.* 1975], les caroténoïdes et les phéophytines après acidification [LICHTENTHALER 1987]. Bien que simple à réaliser, les résultats dépendent fortement de l'équation empirique utilisée. La précision la plus élevée est obtenue en utilisant des équations développées pour des étalons de pigments mesurés sur le même instrument que pour les échantillons inconnus [WELLBURN 1994].

L'imagerie hyperspectrale est une méthode de core-logging présentant une haute résolution d'ana-

lyse pour un temps d'acquisition rapide (quelques minutes par mètre de carotte). Contrairement aux autres méthodes qui mesurent un point précis, la caméra hyperspectrale acquiert des données sur la largeur et la longueur des archives sédimentaires de manière continue, permettant une analyse intégrale de cette dernière. Elle est composée de deux éléments principaux : une caméra hyperspectrale (permettant l'acquisition des spectres de réflectance) et un banc de translation (permettant le déplacement de l'échantillon) [VAN EXEM 2018]. Cette méthode non destructive permet d'obtenir une estimation semi-quantitative de l'abondance des algues (TChl : chlorophylles et leurs dérivés) et des pigments bactériens (Bphe : bactériopheophytines a et b). Cela donne un aperçu des conditions trophiques et oxygéniques passées avec une résolution à l'échelle micrométrique (sous-saisonnière) sans précédent [BUTZ et al. 2015; MAKRI et al. 2020].

#### **1.3.3** Approches par imagerie hyperspectrale

Ces dernières approches s'appliquent principalement aux équations linéaires empiriques ou théoriques aux spectres d'absorption associés à des échantillons pour déduire des concentrations spécifiques de chloro-pigments dans les extraits sédimentaires. Cependant, ces approches ont tendance à surestimer la concentration des chloro-pigments parents (chl-a, chl-b) en présence de composés diagénétiques [RITCHIE 2008]. Des techniques ont été proposées pour corriger l'inexactitude des algorithmes universels (figure 1.5) [JEFFREY *et al.* 1975; LICHTENTHALER 1987].



FIGURE 1.5 - Le spectre d'un extrait de sédiments de composition inconnue (ligne rouge) est déconvolué en cinq pics à l'aide d'un ajustement itératif non linéaire par moindres carrés : les pics oranges et verts sont caractéristiques des chloro-pigments a et b, tandis que les trois autres pics (lignes grises) représentent des substances inconnues ou des artefacts physiques d'après SANCHINI *et al.* 2020

Malgré les corrections supplémentaires, la concentration estimée peut être incorrecte car il existe

des confusions entre différentes absorptions [JEFFREY et al. 1999; BLACKBURN 2007). Récemment, une méthode a été développée dans le but de déconstruire l'absorption des échantillons extraits sous forme de somme pondérée. Celle-ci décompose individuellement par déconvolution à l'aide d'une fonction de mélange gaussienne et lorentzienne pour chaque absorption [KÜPPER et al. 2007; TARANU et al. 2015; NAQVI et al. 2016; SANCHINI et al. 2020]. Cette approche a été appliquée sur les carottes de sédiments lacustres par TARANU et al. 2015, qui ont pu déduire la concentration totale en chloro-pigments. Cependant, comme mentionné ci-dessus, l'identification des types de chloro-pigments et de leurs produits dégradés, ainsi que leurs estimations semi-quantitatives est nécessaire pour mieux comprendre la paléoproduction.

Lors des études précédentes, seuls les pigments principaux étaient utilisés. La chlorophylle-a et ses dérivées à 675 nm, et la bactériopheophytine-a et ses dérivées à 845 nm [BUTZ *et al.* 2015.

## 1.4 Stratégie d'étude

L'objectif étant l'identification et la quantification des pigments photosynthétiques, il sera essentiel d'établir une méthode de caractérisation et de quantification des pigments algaux et bactériens contenus dans différentes archives sédimentaires à partir de l'imagerie hyperspectrale (IHS). Une approche multisite est proposée, ceux-ci sont choisis de par leurs différences géologiques, géographiques et climatiques. Cette étude aura pour but de répondre aux questions actuellement irrésolues :

- Est-il possible d'identifier plus de pigments (en plus de la chlorophylle-a et bactériopheophytinea) en imagerie hyperspectrale?
- Quel est la meilleure méthode d'indices spectroscopiques pour identifier et quantifier un pigment ?
- Est-ce que cette méthode fonctionne pour différents milieux lacustres et lagunaires ?
- Est-il possible de quantifier la teneur en pigment?
- Pouvons-nous envisager une reconstitution de l'état trophique du lac à partir des pigments photosynthétiques?

Pour répondre à ces questions, deux types d'approches seront utilisées. Dans un premier temps, un travail bibliographique sur les indices spectroscopiques présents dans la littérature à calibrer avec des données de chromatographie liquide à haute performance (HPLC) obtenue via les différentes carottes sédimentaires. La seconde sera de créer de nouveaux indices pigmentaires à travers une nouvelle méthode afin de faciliter la lecture par l'imagerie hyperspectrale des variations associées à chaque pigment au sein d'une archive sédimentaire. Ces variations seront observables à partir de cartes d'abondance semi-quantitatives et/ou discriminant ainsi que de profils. La méthode sera validée par l'approche multisite et des données de points ponctuels HPLC, si disponible. Ces approches seront basées sur les données déjà disponibles ainsi que sur les nouvelles données collectées durant cette étude (images hyperspectrales et échantillonnage). Ainsi, ces approches pourraient permettre la reconstruction paléoenvironnementale.

# 2|Sites d'étude

Les sites étudiés sont définis par différents paramètres géographiques, climatiques, morphologiques, hydrologiques et biologiques [FRIIS-HANSEN 1961; WETZEL 2001]. Les lacs et lagunes agissent comme des réservoirs avec une faible circulation de l'eau, où le fonctionnement écologique est relativement autonome et l'influence environnementale est très marquée [HADE 2003]. Il en existe différents types tels que les lacs des massifs montagneux pouvant être d'origine naturelle, glaciaire, volcanique, ou artificielle. Les lacs artificiels des massifs montagneux sont généralement dans un but de production hydroélectrique ou de régularisation du débit. Il y a également les lacs de plaine naturels ou artificielles comme réservoir ou barrage de retenue et enfin les lacs côtiers [PEEL *et al.* 2007].

Cette diversité de lacs et lagunes a été mise en avant dans ce travail avec pas moins de 20 sites (2 lagunes et 18 lacs). Ceux-ci permettent d'étudier une large gamme de pigments photosynthétiques formant diverses combinaisons pouvant conduire à des hypothèses sur le type de micro-organisme présent ainsi que sur les conditions de son habitat.

Les zones d'étude sont situées en France (métropole et outre-mer), en Italie, en Turquie, en Tunisie, en Patagonie, à l'île de Kerguelen et au Kirghizistan (figures 2.1, 2.2, 2.3, et 2.4). La description des sites est présentée sous forme de cartes d'identité (figures 2.1, 2.2, 2.3, et 2.4).



Le lac de Vallon (46° 12' 56" N, 6° 33' 35"E) se trouve en France dans le département de la Haute-Savoie. C'est un lac de barrage dont l'origine est due à un éboulement de terrain en 1943 [Morel, 1943]. Le bassin versant à une superficie de 2 100 ha. L'alimentation et l'émissaire du lac est le Brevon, avec une durée de rétention de 10 jours. L'hiver, le lac gèle et se confond avec le paysage. Le lac est fréquenté par les pêcheurs, les chasseurs et surtout les promeneurs et randonneurs [DREAL, 2021].



Le lac d'Iseo (45° 43' N, 10° 05' E) est un lac des préalpes italiennes placé au fond du Val Camonica, situé en Lombardie. C'est un lac de l'excavation glaciaire qui était initialement une vallée fluviale, à section en V [Lauterbach et al, 2012]. Le niveau du lac est réglementé par barrage Sarnico, qui a été construit en 1933 dans la localité Fosio. Le bassin versant à une superficie de 1 777 km<sup>2</sup>. L'alimentation et l'émissaire du lac est l'Olglio avec une durée de rétention de 4,2 années [Leoni et al, 2014].



Altitude



Le lac de la Thuile (45° 31' 47" N, 6° 03' 26" E) se trouve dans les Alpes française dans le département de la Savoie. C'est un lac de moyenne montagne d'origine glaciaire tertiaire. Une partie de l'eau est issue de fonte retenue dans un creux de dépression argileuse entourée de moraines. Le lac est alimenté par plusieurs sources, provenant de l'extrémité sud des Bauges. Toutefois, trois d'entre elles sont des écoulements superficiels et deux sont des suintements. L'hiver le lac est gelé jusqu'à 20 cm d'épaisseur [Bajard et al, 2015].



Profondeur

Climat



Le lac St-André (45° 29' 39" N, 5° 59' 11" E) se trouve dans les Alpes française dans le département de la Savoie. Il s'est formé à la suite de l'éboulement d'une partie de la montagne dans la nuit du 24 au 25 novembre 1248. Le bassin versant de l'Arc est constitué à 93,47% de « forêts et milieux semi-naturels », à 4,53% de « territoires agricoles », à 1.90% de « territoires artificialisés », à 0.12% de « surfaces en eau ». Il a une superficie de 1985 km<sup>2</sup>.

partir du Younger Dryas [Finsinger, non publié].





Le lac de Tigne (45° 29' 05" N, 6° 56' 22" E) se trouve dans les Alpes française dans le département de la Savoie. Il a été créé artificiellement en 1952 lors de la création du barrage du Chevril sur l'Isère, dans la vallée de la Haute-Tarentaise. Sa rivière d'alimentation et d'émissaire est l'Isère continuant ensuite vers le Rhône [Mouthon, 1986].



FIGURE 2.1 – Cartes d'identité des lacs de Vallon, Iséo et de la Thuile, Grenouilles, St-André, et de Tigne sont décrit par leurs différences géologiques, géographiques, climatiques (climat froid en bleu, tempéré en vert et chaud en rouge) et morphologiques (l'altitude va de 0 à 3100 m , la profondeur de 0.001 à 250 m, et la superficie de 0.001 à 300 km<sup>2</sup>). Elles sont réalisés à partir des informations disponibles de la littérature (à partir de MORET 1943; AUVERGNE-RHÔNE-ALPES p. d.; LAUTERBACH et al. 2012; LEONI et al. 2014; BAJARD et al. 2015; MOUTHON 1986). .



Le lac du Loup constitue la frontière entre les Alpes méditerranéennes au sud et les Alpes occidentales plus froides au nord. Le substrat rocheux est constitué de schistes et de grès permocarbonifères. Les sols sont acides et on trouve des podzols sous les forêts matures [Mourier et al., 2008]. Des peuplements mixtes de mélèzes et de pins arolles dominent la végétation [Blarquez et al., 2010].





Le lac de Savine (45° 10' 31" N, 6° 54' 47" E) se trouve dans les Alpes française dans le département de la Savoie. Il a été créé suite à l'excavation glaciaire. Il comprends 4 zones humides. Le ruisseau qui en sort (ruisseau de Savine) est un tributaire du ruisseau d'Ambin. Il fait partie du bassin versant de l'Arc d'une superficie de 1985 km<sup>2</sup>.





Le lac Robert (45° 7' 53" N, 5°54' 55" E) s'est formé après le retrait du dernier maximum glaciaire dans les Alpes françaises. Il est relié à deux lacs à l'ouest. Il est gelé de mi-novembre à mi-mai avec des fluctuations causées par les précipitations et la fonte des neiges. Le bassin versant se compose principalement de pyroxénites, de moraines et d'éboulis grossiers. Il n'y a pas d'écoulement permanent et les apports lithogéniques aux sédiments sont limités [Elbaz-Poulichet et al., 2020].





Le lac de Luitel (45° 5' 17" N, 5° 50' 57" E) se trouve dans les Alpes française dans le département de l'Isère. C'est une dépression engendrée par le glacier de la Romanche. Les zones d'eau libres tendent à se réduire par progression des radeaux. Cette évolution naturelle tend vers une fermeture du plan d'eau. L'eau du lac est noire à cause de l'acidité de l'eau qui ne permet pas à la matière organique de floculer. Le bassin versant de l'Isère a une superficie de 11 801 km².





Le lac de Muzelle (44° 57' 02" N, 6° 05' 51" E) se trouve dans les Alpes française. Il est d'origine glaciaire. Il est gelé 7 mois en hiver de novembre à mai. Son alimentation et émissaire est le ruisseau des Cabanes appartenant au bassin versant de l'Isère. La majorité de l'espace est de type rocheux. Celui-ci est marqué par une activité anthropique et des polygones de végétations moins adaptés aux conditions de l'étage nival. L'emplacement est utilisé comme zone de repos pour les brebis pâturant sur le bassin versant.





Le lac de Bresson (43°28'4.2" N, 6°48'56"E) été créé en 1976 dans le Massif de l'Estérel, en France. Les eaux de ruissellement du versant rejoignent le ruisseau au niveau du lac. Son substratum est composé d'une roche volcanique très cristallisée appelée Esterellite, dépourvue de matière organique fossile. La litière est produite par des arbustes méditerranéens et recouvre un horizon minéral à particules grossières et fines. Le remplissage du lac a commencé après l'achèvement du barrage en 1976 par une alimentation en eau saisonnière.



FIGURE 2.2 – Cartes d'identité des lacs du Loup, de Savine, de Robert et de Luitel, de Muzelle, et de Bresson sont décrit par leurs différences géologiques, géographiques, climatiques (climat froid en bleu, tempéré en vert et chaud en rouge) et morphologiques (l'altitude va de 0 à 3100 m , la profondeur de 0.001 à 250 m, et la superficie de 0.001 à 300 km<sup>2</sup>). Elles sont réalisés à partir des informations disponibles de la littérature (à partir de MOURIER et al. 2008; BLARQUEZ et al. 2010; ELBAZ-POULICHET et al. 2020).



Le lac Bastani (42° 3'56" N, 9°8'3.2" E) est situé en Corse avec un bassin versant rocheux et est dépourvu de toute activité humaine. Ce lac est mésotrophe à eutrophe dans certaines de ses caractéristiques. Les apports atmosphériques constituent la majeure partie de la source externe de nutriments. L'apport d'azote inorganique dissous atmosphérique dans le bassin versant est important. Ces apports sont libérés lors de la fonte, qui dure environ un mois. Ils sont responsables du démarrage très précoce de la production primaire.





Le **lac SonKul** (41°47'45"N, 75°8'22"E) est le deuxième plus grand` lac du Kirghizistan, dans les chaînes de montagnes du Tian Shan. Il remplit la dépression centrale d'un bassin situé entre deux montagnes [Shnitnikov, 1980]. La végétation change rapidement en quelques kilomètres avec une végétation luxuriante de prairies alpines, à l'opposé, des environnements steppiques à semi-désertiques [Mathis et al., 2014]. Le lac a une sortie à son extrémité sud, qui se déverse dans la mer d'Aral. Aujourd'hui c'est un lac polymictique.





e lac de Iznik (40°26′01″N, 29°31′07″ E) est situé dans la province de Bursa en Turquie.





La lagune de Ghar El Melh (37° 8′ N, 10° 10′ E) est une lagune du nord-est de la Tunisie, s'étendant au sud du cap Farina. C'est une étendue d'eau salée, alimentée par la mer via un grau ainsi que par la rivière Medjerda. La zone présente un écosystème riche avec une biocénose exemplaire des zones humides côtières.

Superficie Profondeur Climat

Altitude



La lagune à l'ouest d'Anguilla (18° 17' 5.5" N, 62° 57' 18" E) est séparé de l'océan par une barrière sablonneuse de 2 à 5m de haut et 50 m de large couvert de petits buissons au sommet. Cette lagune d'eau salée n'a aucune trace du régime hydrodynamique marin dans cette zone. Le signal est dominé par la marée diurne avec un régime micro-marémoteur. Ce régime ne permet pas le développement de vagues dans des conditions hydrodynamiques normales.





Le lac de cratère Dziani (12° 46′ 15″ S, 45° 17′ 20″ E) se situe dans la Petite Terre de l'île de Mayotte. Le bassin versant est réduit aux parois du cratère, sans apport de rivière. Le lac est chimiquement stratifié pendant la saison sèche (mai à octobre), formant deux couches dans la colonne. L'eau a une salinité élevée (> 50 psu), et un pH d'environ 9-9,5. Le lac est très turbide et les concentrations de chlorophylle a sont extrêmement élevées. Ces deux paramètres définissent le caractère hypereutrophique [Leboulanger et al.2017].



FIGURE 2.3 – Cartes d'identité des lacs de Bastani, Sonkul, de Iznik de Dziani ainsi que les lagunes de Ghar El Melh et d'Anguillade sont décrit par leurs différences géologiques, géographiques, climatiques (climat froid en bleu, tempéré en vert et chaud en rouge) et morphologiques (l'altitude va de 0 à 3100 m, la profondeur de 0.001 à 250 m, et la superficie de 0.001 à 300 km<sup>2</sup>). Elles sont réalisés à partir des informations disponibles de la littérature (à partir de SHNITNIKOV et al. 1980: MATHIS et al. 2014; LEBOULANGER et al. 2017).



FIGURE 2.4 – Cartes d'identité des lacs de Kergenel sont décrit par leurs différences géologiques, géographiques, climatiques (climat froid en bleu, tempéré en vert et chaud en rouge) et morphologiques (l'altitude va de 0 à 3100 m , la profondeur de 0.001 à 250 m, et la superficie de 0.001 à 300 km<sup>2</sup>). Elles sont réalisés à partir des informations disponibles de la litté rature.

# 3|Matériels et méthodes de l'analyse pigmentaire

## 3.1 Archives sédimentaires

Les archives sédimentaires lacustres et lagunaires représentent une base de données importantes permettant de déduire le changement climatique et environnemental. L'emplacement des carottes a été choisi en fonction d'un relevé bathymétrique effectué à l'aide d'un sondeur. Ces carottages sédimentaires ont été effectués entre 2010 et 2019, puis stockés à -4°Celsius dans le but d'optimiser la conservation des pigments (table 3.1).

Nom	Coordonnées	Taille (cm)	Année	IGSN
VAL-14-P2W	44.9787 6.0179 (lac Vallon)	100,5	2014	IEFRA05JQ
SEB-10-P2A	$45.7218 \ 10.0961 \ (lac \ Iséo)$	88	2010	IEFRA007F
THU-17-03x	45.5292 6.058249 (lac Thuile)	73	2017	TOAE0000182
GRE-A11	44.0988 7.4830 (lac Grenouilles)	140	2014	Х
SAN-16-P3W	X (lac St-André)	72,5	2016	Х
TIG-17-P1X	X (lac Tigne)	55	2017	Х
LOUP18-Ax	45.3787 6.3667 (lac Loup)	142	2018	TOAE0000261
SAV-14-01A1	45.1750 6.9136 (lac Savine)	125	2014	Х
ROB15-P7	$45.1328 \ 5.9137 \ (lac \ Robert)$	107.5	2015	Х
LUI-12-01B6	45.0911 5.8483 (lac Luitel)	101	2012	Х
MUZ-14-P6W	44.9502 6.0980 (lac Muzelle)	40,5	2014	IEFRA05J9
LB1601b-oxy32-2017	43.4678, 6.8156 (lac Bresson)	35	2017	IEM2C0019

TABLE 3.1 – Archives sédimentaires ayant servi pour l'étude pigmentaire

BAS13-P2x	X (lac Bastani)		2013	Х
SON-6W	41.7958, 75.1394 (lac SonKul)	215	2007	Х
IZN-19-16X	40.4086 29.6763 (lac Iznik)	125	2019	TOAE0000322
DZI17-05A1-2018	-12.7706 45.2890 (lac Dziani)	64	2017	TOAE0000066
MED07-1a	37.1337, 10.1341 (lagune Medjerda)	150	2019	Х
ANGU2-18-02x	18.1811, -63.1358 (lagune Anguilla)	71.5	2018	TOAE0000522
JOSE-19-07x	-50.1389 -75.2403 (lac José)	79	2019	TOAE0000339
ARM-14-I-04-A1X	-49.4647 69.7137 (lac Armor)	125	2014	Х

### 3.2 Imagerie Hyperspectrale

L'imagerie hyperspectrale (IHS) est une méthode de core-logging présentant une haute résolution spatiale (échelles micrométriques) d'analyse pour un temps d'acquisition rapide (quelques minutes d'analyse par mètre de carotte). Contrairement aux méthodes physiques et chimiques qui sont généralement destructrices et mesurent un point précis (1D), la méthode de numérisation hyperspectrale est non destructrice et acquiert des données sur la largeur et la longueur (2D) des archives sédimentaires de manière continue, permettant une analyse intégrale de cette dernière [BUTZ *et al.* 2015]. Tout comme le spectrocolorimètre avec des liquides, la technique de l'imagerie hyperspectrale repose sur la méthode permettant de mesurer l'absorption de la lumière par une substance chimique (interaction rayonnement-matière). La différence est que l'on mesure la lumière réfléchie par l'échantillon qui est donc non absorbée [GORE 2000; CHANG 2005]. Le principe de base est que chaque composé absorbe ou réfléchit la lumière sur une certaine plage de longueurs d'onde [DEBRET *et al.* 2011; ATKINS *et al.* 2006].

Tout part du principe de la loi de Beer-Lambert stipulant qu'il existe une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration d'un échantillon en liquide [BEER 1852]. Pour cette raison, la loi de Beer-Lambert ne peut être appliquée que lorsqu'il existe une relation linéaire. La loi de Beer-Lambert s'écrie :

$$A = \in *l * c$$

où A est la mesure de l'absorbance,  $\in$  est le coefficient d'extinction molaire ou l'absorbance molaire (ou coefficient d'absorption), l est la longueur du chemin, et c est la concentration.

Les méthodes spectroscopiques qui utilise la réflectance dans la gamme du «visible au proche infrarouge» (VNIR) sont utilisées depuis des décennies pour l'enregistrement des couleurs (Munsell, CIELAB ou autres espaces colorimétriques basés sur XYZ) sur des échantillons de sédiments géologiques [MANTOURA et al. 1983; BJØRNLAND et al. 1989; WRIGHT et al. 1991; JEFFREY et al. 1999; ROY et al. 2011; BLACKBURN 2007; BRYANT et al. 2007; VOLENT et al. 2009; OREN 2011; DEBRET et al. 2011; BUTZ et al. 2015; FANG et al. 2018; CLEMENTSON et al. 2019; KRUPNIK & KHAN 2019; PNIEWSKI 2020; MAKRI et al. 2020; TANIGUCHI et al. 2021]. Elles sont utilisées pour quantifier les caractéristiques d'absorption associées aux pigments sédimentaires.

### 3.2.1 Description technique de l'instrument

Les analyses hyperspectrales sont effectuées à l'aide d'un système de balayage des échantillons. Le banc d'acquisition est composé de la caméra spectrale montée au-dessus d'une unité d'éclairage, un plateau de translation possédant en début un plateau de calibration et une unité de commande reliée à un ordinateur (figure 3.1).

La caméra spectrale, utilisée au laboratoire M2C à Rouen, fonctionne suivant la technique "pushbroom". Elle acquière une ligne de pixel à la fois. Elle dispose de deux composants : un système dispersif, et un détecteur. Le système dispersif permet de disperser la lumière suivant les différentes longueurs d'onde. Celle-ci est ensuite mesurée avec le détecteur qui compte l'arrivée de chaque photon suivant la position sur la ligne de pixel (spatial) et suivant la longueur d'onde (spectral). Pour créer l'image hyperspectrale, différentes lignes successives sont acquises grâce au plateau de translation. La gamme spectrale de la caméra VNIR est de 400 à 1000 nm, pour une résolution spectrale de 1 nm et une résolution spatiale (en analyse usuelle) de 60  $\mu$ m.

L'éclairage est assuré par une unité en forme de dôme équipée de deux réseaux de lampes halogènes. Ces deux sources sont projetées sur des plaques de diffusion concave qui sont dirigées de telle manière que leurs faisceaux convergent sur l'échantillon.

#### 3.2.2 Acquisition des données

La profondeur de champ de la caméra VNIR est faible, de l'ordre de quelques millimètres. Toutes les variations de surface telles que les trous, fissures et réflexions spéculaire mais également aux traits de couteaux, bosses et affaissements ont un impact sur le signal [JACQ *et al.* 2019]. Pour cette raison, la première étape à réaliser est la préparation de la carotte de sédiments à analyser. En effet, sa surface doit être nettoyée à l'aide d'un couteau en céramique afin que les structures sédimentaires les plus fines (millimétriques ou submillimétriques) soient visibles à la caméra ou encore pour enlever l'oxydation présente en surface ou la présence de biofilms pouvant se développer.

Une des principales difficultés liés à l'échantillon lors de l'acquisition est induite par l'humidité de la surface du sédiment. En effet, elle est responsable de la réflexion spéculaire dans le domaine du visible et d'absorption dans le proche infrarouge. Dans l'objectif de limiter ces effets de réflexion



FIGURE 3.1 - (a) Vue d'ensemble du scanner hyperspectral de carottes de sédiments Specim. (b) Principe de la caméra hyperspectrale à balayage linéaire. (c) Spécifications de la caméra. (d) Calibration. fichier. La référence sombre (obturateur fermé) et la référence blanche [plaque de céramique BaSO4, Fig. 2(d)] sont prises automatiquement au début de chaque scan et sont stockés dans des fichiers séparés [modifié à partir de BUTZ *et al.* 2015].

et d'absorption, la carotte doit être à l'air libre 15 minutes et à température ambiante avant d'être analysée.

Pour l'acquisition de multiples carottes, il est important de garder les mêmes paramètres du logiciel et les mêmes hauteurs (échantillons, lumière et caméra) pour pouvoir comparer les données entre elle. Pour cela, il faut calibrer les hauteurs de plateau de calibration et du réglet sur l'échantillon qui a la plus grande hauteur et/ou diamètre.

Les principaux paramètres d'acquisition sont le temps d'exposition pour garantir un signal spectroscopique optimal, le réglage du focus pour obtenir une image nette, et le ratio entre la vitesse du plateau de translation et le nombre d'acquisition par seconde pour obtenir un pixel carré sans chevauchement entre les pixels consécutifs [BUTZ *et al.* 2015; VAN EXEM 2018; JACQ *et al.* 2020].

Le réglage de la hauteur de la caméra présente une influence sur la résolution mais aussi sur la profondeur de champ (intervalle de « netteté » de l'image). C'est pour cela qu'en fonction de l'échantillon et des intérêts de l'étude, il faudra faire un compromis lors de ce réglage (généralement fixée à 18 cm pour la VNIR).

Le binning spatial permet de moyenner des intensités des pixels voisins. Dans le cas d'un binning de 2, on combine 2 pixels voisins. Le spectral binning permet de moyenner des intensités de longueurs d'onde voisines. Dans le cas d'un binning de 2, on combine 2 longueurs d'onde voisines. Augmenter le spectral binning permet de réduire le nombre de longueurs d'onde et donc la taille du fichier de données de sortie, mais cela peut masquer des informations spectrales importantes et fines. Dans cette étude, l'analyse se réalisera à des binnings spectraux et spatiaux de 1 dans le but d'optimiser la lecture spectrale. Il faut prendre en compte l'impact que ce choix de paramètres offre, c'est-à-dire, un nombre de pixels de 1312 pixels en largeur, 3000 en longueurs et 784 canaux spectroscopiques pour un échantillon de 60 cm, ce qui représente un fichier de 22.4 Go, donc pour une carotte de 1.5 m cela représentera 56 Go. C'est le fichier brut qui est sous dupliqué dans le but de travailler avec des données normalisées ou pour avoir un format spécifique d'un logiciel.

En complément, pour limiter l'influence des sources de lumière externe et le bruit de fond de la caméra, l'environnement de travail est plongé dans l'obscurité et la température est maintenue grâce à la climatisation. Lorsque les paramètres de la caméra et d'acquisition sont optimaux, l'acquisition des données peut être réalisée.

#### 3.2.3 Normalisation et visualisation des données spectrales

Les données spectrales de la carotte sédimentaire sont calibrées avec un standard blanc et foncé afin de visualiser des images avec des couleurs proches de ce que l'observe à l'oeil. La calibration avec un noir se fait par la fermeture du shutter (bruit instrumental), et celui du blanc se réalise à partir du plateau de calibration. Le blanc (99% de reflectance) permet d'obtenir les spectres en % de reflectance.

Les régions d'intérêt (ROI) sont définies et extraites dans un fichier image calibré. L'acquisition est généralement réalisée pour prendre en compte l'échantillon, mais aussi des reglets sur les cotés. Elle commence et finit avant et après l'échantillon. La ROI permet de définir les coordonnées précises de l'échantillon, celles-ci sont référencées dans un fichier pour que l'on travaille toujours sur les mêmes zones (répétabilité).

Une IHS contient 784 canaux et il n'est pas possible de les représenter et de les visualiser. Une sélection de 3 canaux permet de créer des images composites qui permettent d'appréhender les variations à la surface de l'échantillon tels que les couleurs, textures et reliefs. Un ensemble d'images [RVB, proche infrarouge (NIR), couleur combinaisons de bandes infrarouges (CIR)] est conçu pour l'inspection visuelle des données. Les procédures sont standardisées à l'aide de l'interface de programmation ENVI.

### 3.2.4 Analyse des données spectroscopiques

Le traitement des données a été réalisé à partir de MATLAB (R2018a, MathWorks) pour approfondir l'exploration des données. (figure 3.2). L'extraction des spectres les plus différents est possible d'après la méthode d'échantillonnage de KENNARD & STONE 1969. L'algorithme de Kennard – Stone permet de sélectionner des échantillons avec une distribution uniforme sur l'espace des prédicteurs. Il commence par sélectionner la paire de points les plus éloignés. Ils sont affectés au jeu d'étalonnage et supprimés de la liste des points. Ensuite, la procédure affecte les points restants au jeu d'étalonnage en calculant la distance entre chaque point non attribué et les points sélectionnés et en trouvant le point le plus éloigné de ses voisins les plus proches dans l'ensemble d'étalonnage. L'algorithme utilise la distance euclidienne pour sélectionner les points. Cette étude se basera sur les 15 spectres les plus différents pour chaque carotte (figure 3.2 (a)). Cela permettra de mettre en avant les différentes zones d'absorptions dans un même échantillons.



FIGURE 3.2 - (a) Représentation de 15 spectres les plus différents (courbe noir) superposés sur tous les spectres (courbes grises claires) au sein d'une même carotte sédimentaire (ici, Lac SonKul). Le spectre du haut (courbe noire gras) est représenté avec son continuum (courbe rouge). (b) Représentation d'un spectre à une profondeur x sur 1 pixel ayant été normalisé par la soustraction avec le continuum (courbe noire gras) et la représentation d'une moyenne sur un spectre à une profondeur x sur une largeur de 50 pixels ayant été normalisé par la surpression du continuum (courbe rouge). (c) Représentation des deux spectres précédents de 500 nm à 1000 nm puisque la zone entre 400-500 est fortement impactée par les caroténoïdes et les oxydes, et biaise le continuum ainsi que les absorptions qui seront estimées par la suite.

Un spectre peut être divisé en deux composantes : le continuum et les absorptions spécifiques de propriétés sédimentaires. Pour la quantification des caractéristiques d'absorption dans les spectres, la forme concave d'un spectre doit être supprimée (figure 3.2 (a)). Cette procédure de normalisation fait référence à la "suppression du continuum" et permet de comparer des spectres acquis par différents instruments ou sous différentes conditions lumineuses [CLARK *et al.* 1999; BUTZ *et al.* 2015]. Le processus de suppression du continuum permet d'isoler les caractéristiques spectrales et de les mettre sur un pied d'égalité afin de pouvoir les comparer entre elles (figure 3.2 (b)). L'élimination du continuum et la comparaison des caractéristiques sont, de l'avis CLARK *et al.* 1999, la clé d'une identification spectrale réussie. Si nous isolons les caractéristiques spectrales, supprimons le continuum et mettons à l'échelle la profondeur de bande pour qu'elle soit égale, nous pouvons voir des formes et des déplacements de bande subtiles (figure 3.2 (c)). De plus, une moyenne sur une largeur de 50 pixels (équivalant à 1 mm) a été réalisée ce qui permet de réduire l'impact de l'hétérogénéité de la surface mais également de compresser l'image hyperspectrale. Le travail sera réalisé sur les longueurs d'onde de 500 nm à 1000 nm pour compenser l'impact des caroténoïdes et des oxydes de 400 nm à 500 nm [Guyor *et al.* 1988].

Après la détermination des spectres les plus différents, les caractéristiques spectrales sont obtenues par rapport aux indices spectraux diagnostiques connus de la littérature. Ces indices peuvent être modifiés et calculés pour tous les spectres contenus dans l'image hyperspectrale de l'échantillon balayé.

#### 3.2.5 Indices spectroscopiques

Dans le cas où la zone d'absorption d'un composé est connue, il est possible de créer un indice sur la base des formules standard (ratio, amplitude, aire...). Un indice donne une valeur semi-quantitative de la variable étudiée. La possession des valeurs issues d'un échantillonnage destructif permet de tester l'ensemble des combinaisons pour la création et calibration d'indice suivant les formules standard et ne garder que celles significatives. Dans cette étude trois méthodes seront utilisées.

L'indice de profondeur d'absorption relative (RABD) est défini comme étant la différence de hauteur dans une zone présentant une absorption (ligne verte, figure 3.3 (a)). Par conséquent, il est le rapport entre les points désignés par **a** et **b** sur la figure 3.3 (a). Le point **a** peut-être obtenu par pondération en distance des maxima, ou en additionnant la pente multipliée par la distance, à un maximum [BUTZ *et al.* 2015]. Cela aboutit à la formule générale correspondant à l'exemple de la figure 3.3 (a) :

$$RABD_{674} = \frac{(44 * R_{630} + 36 * R_{730})/80}{R_{674}}$$

où R est la mesure de l'absorbance à une certaine longueur d'onde.

Région de bande d'absorption relative (RABA) est définie par l'aire de l'absorption entre deux bornes maxima (ligne rouge, figure 3.3 (a)), divisé par le facteur de réflexion globale. Cette aire est définie par les maxima. [TRACHSEL *et al.* 2010; VAN EXEM 2018]. Il faut ensuite soustraire la zone en dessous de la courbe de réflectance mesurée (courbe noire, figure 3.3 (a)). Cela aboutit à la formule générale :

$$RABA_{845} = (85 * R_{760} + 60 * R_{905})/145$$

où R est la mesure de l'absorbance.

La méthode de déconvolution des pics d'absorption globale UV-VIS permet de rendre les mesures plus spécifiques aux composés et plus précises. Le spectre d'absorption globale des extraits de sédiments (courbe noire, figure 3.3 (b)) est déconvolué avec des gaussiennes car les absorptions avec continuum removed ressemblent à des gaussiennes et peuvent être modélisées de la sorte comme l'a prouvé SANCHINI *et al.* 2020.

Pour réaliser cette méthode, il est intéressant d'inverser nos données hyperspectrales de réflectance en pseudo-absorbance (Etape 1). L'identification des gaussiennes pures est réalisée à l'aide du logiciel PeakFit (Systat, Inc.) (Etape 2) et un ajustement itératif non linéaire des moindres carrés (INLLS) en un certain nombre de pics individuels (Etape 3) [KÜPPER *et al.* 2007]. Par exemple, les deux pics bleu et vert sur la figure 3.3 (b). L'étape 1 sert à quantifier les composants à partir du spectre global. La fonction de gaussienne est utilisée pour la déconvolution [SANCHINI *et al.* 2020]. Le nombre de pics et le nombre d'itérations par spectre à été défini. La position, la largeur et la hauteur des pics spectraux sont données en sortie. La hauteur de chaque gaussienne est ajusté à l'identique puisque l'amplitude déterminée initialement est en lien avec la variabilité de la carotte qui a permis de produire et de comparer les valeurs de chaque gaussienne entre elles (Etape 4).

Ces paramètres permettront de produire les indices à travers les pics spectroscopiques deconvolués par des gaussiennes (GSDP). L'inconvénient majeur de cette méthode est le temps de calcul relativement long qui est d'environ 45 minutes pour une analyse sur 11% de l'image pour une carotte de 150 cm. Ce coût est engendré par le calcul du continuum removed et du INLLS. Actuellement, ce sont deux logiciels qui sont utilisés par praticité, mais à l'avenir des solutions seront recherchées pour tout faire sur un logiciel. La méthode GSDP a été développée pendant le stage.

Pour évaluer quantitativement la perte par réflexion de la surface quantitativement, il est pratique d'utiliser la réflectivité moyenne pondérée pour le spectre, Rmean. Celle-ci a été appliqué pour chacune des méthodes.



FIGURE 3.3 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur un spectre par (a) Profondeur d'absorption relative (RABD) et Région de bande d'absorption relative (RABA ou Area) et (b) Représentation d'une déconvolution avec un nombre de deux pics d'absorption globale normalisé à la même hauteur (tiret noir).

## 3.3 Chromatographie liquide à haute performance

La méthodologie pour l'extraction des pigments fossiles est basée sur la méthode de la chromatographie en utilisant la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) [VIDUSSI *et al.* 1996; REUSS *et al.* 2005; SANCHINI *et al.* 2020]. Cette méthode est couramment utilisée comme méthode de séparation et d'identification des pigments photosynthétiques tels que les chlorophylles et les caroténoïdes en raison des avantages tels que la vitesse [SHIOI *et al.* 2015].

L'échantillonnage est réalisé à raison de 1 g par échantillon de sédiments. Le choix des échantillons a été possible à partir des indices IHS en fonction des zones d'absorptions et de la littérature associée à celles-ci. Le nombre d'échantillons sélectionnés couvre une palette de pigment avec des variabilités en matière de valeur.

Dans l'objectif d'extraire suffisamment de pigments, 5 ml de solvant à 95% d'acétone est ajouté aux échantillons. Ensuite ils être centrifugés afin d'enlever le surnageant et le stocker dans un flacon en verre. La troisième étape comprend la concentration et la reconstitution du surnageant sans eau. Pour cela, le surnageant est placé sous un évaporateur sur une plaque chauffante (35°C) pour accélérer la préconcentration du solvant. La croûte sèche de pigments obtenue sera reconstituée avec 2 ml d'acétone de qualité HPLC 100% et filtrée [POCOCK *et al.* 2004]. Les surnageants finaux sont quantifiés par chromatographie, l'instrument pouvant être équipé d'un détecteur à réseau de photodiodes et d'un détecteur de fluorescence. Afin d'identifier avec précision les pigments sédimentaires, le temps de rétention et le spectre d'absorption des pigments inconnus sont cruciaux [REUSS *et al.* 2005]. Des étalons de pigments purs et mixtes permettent d'identifier et quantifier les pigments inconnus en réglant le détecteur à différentes longueurs d'onde d'absorption. Par exemple, la sensibilité est maximale à 365 nm pour Bphe-a, 432 nm pour Chl-a, 468 nm pour Chlb, 408 nm pour les phéopigments-a et 450 nm pour les caroténoïdes.

Avec les étalons les zones d'absorptions et les temps de rétention sont caractérisées. La réalisation d'une gamme de calibration permet de quantifier la quantité de pigment. Grâce à cela, une comparaison des valeurs HPLC et des indices issus de l'hyperspectrales permettra de valider et calibrer.

Les échantillons ont étés envoyé au laboratoire d'analyses de l'Université de Birmingham. Cependant, les résultats ne sont pas arrivés avant la rédaction de ce mémoire.

## 4 Résultats

### 4.1 Analyse qualitative des données spectrales

L'extraction des 30 spectres les plus différents sur les 20 sites d'études, à l'aide de l'algorithme de KENNARD & STONE 1969, a permis de mettre en évidence 9 types de classe de réflectance (figure 4.1).

D'un point de vu général, il est possible de voir que chaque classe à des gradients similaires mais une différence par leur intensité. Les fortes réflexions dans la gamme spectrale sont dues à la diffusion multiple de la structure des composants, les substances absorbantes étant absentes dans cette gamme spectrale. Par exemple, de 500 à 730 nm, la réflexion est aux alentours de 99% dans la figure 4.1 (a). En plus de l'amplitude de la réflexion, la largeur peut également évoluer tel que la figure 4.1 (d) entre 500 et 710 nm et la figure 4.1 (a) entre 885 et 960 nm. Il y a des zones qui absorbent très souvent tel que 674 et 845 nm. Dans cette même figure, les faibles bandes d'absorption ou épaulement peuvent être reconnues à 760 et 830 nm. D'ailleurs, il est possible d'observer l'épaulement à 760 nm dans la figure 4.1 (b), tout en ayant des absorptions différentes au sein du spectre.

La gamme spectrale du visible (500 à 780 nm) est dominée par de fortes bandes d'absorption à 600 nm (figure 4.1 (b, et c)), à 650 nm (figure 4.1 (a et d)), et à 674 nm (figure 4.1 (b, e, f, g, h, et i)). La gamme spectrale du proche l'infrarouge (780 à 1000 nm) est dominée par de fortes bandes d'absorption à 845 nm (figure 4.1 (c, g, h et i)), et à 930 nm (figure 4.1 (a, b, d, g, et h)).

De nombreux épaulements sont facilement identifiable malgré leur faible absorption (figure 4.1). Dans la gamme spectrale de 500 à 585nm, les épaulements sont à 510, 525, 550, 575nm. Les spectres (b), (d), (e), (f), (g), (h), et (i) présentent l'épaulement à 510nm, les spectres (b), (d), (e), (h) et (i) présentent l'épaulement à 525nm, les spectres (b), (e), et (i) présentent l'épaulement à 550nm, et les spectres (a), et (b) celui à 575nm.

Dans la gamme spectrale de 585 à 705 nm, les épaulements sont à 610, 665 et 700 nm. Les spectres (c), (e), (f), et (k) présentent l'épaulement à 610nm, les spectres (b), (f), (h), et (i) celui de 665nm et les spectres (b), (e), (f), (h), et (i) celui de 700nm. Dans la gamme de 705 à 870nm, les épaulements sont à 730, 800, 845nm. Les spectres (a), (b), et (c) présentent l'épaulement à 750nm, les spectres (c), (f), (g), (h) et (i) celui de 800nm et les spectres (c), (g), (h), et (i) celui de 845nm.





Cependant, certains spectres de réfléctance présentent de large absorption. Celle-ci pourrait se traduire par l'absorption de plusieurs longueurs d'ondes (figure 4.1 (d, i, et l)). Ceci aurait pour effet de "cacher" d'autres pics.

## 4.2 Quantification et représentation des absorptions

Les indices spectroscopiques ont été appliqués sur les 20 sites d'études (figure 4.2 et annexes de 5.6 à 5.23). Le choix des zones spectrales étudiées à été réalisé à partir des observations précédentes. Les indices spectroscopiques seront illustrés sur la carotte de la lagune de Medjerda (MED-02-18) qui montre des dépots localisés présentant des absorbances à 655 et 674nm entre 48 à 49 cm, ainsi que 710, 800, 855 nm entre 7 et 9 cm (figure 4.2).

Les cartes d'abondance représentant la méthode RABD montrent l'impact de la variabilité du spectre causé par l'hétérogénéité de surface (comme les trous) et l'effet de matrice (couleur, texture) sur le spectre. Il est possible de voir sur la carte d'abondance, pour cette méthode, que lorsque le sédiment est de couleur claire cela affiche une forte absorption et inversement, cela pour les cinq indices.

Celles représentant la méthode RABA montrent un fort potentiel concernant les absorptions marquées, tel que l'indice à 674 et à 855 nm. En revanche, les épaulements, indices à 655, 710 et 800 nm, ne sont pratiquement pas observables sur les cartes. De plus, les cartes d'abondance sont fortement variables à de faibles amplitudes (ce n'est pas forcement du bruit, mais de faible variations).

Pour la méthode GSDP, les épaulements et les grandes absorptions sont bien définis. Une absorption à 7 cm est visible pour tous les indices et une autre à 60 cm pour l'indice 655 et 674 nm tel que le montre la carte représentant les spectres sans continuum (figure 4.2). En revanche, l'indice à 855 nm montre un défaut dû à l'effet de matrice.



FIGURE 4.2 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur un site (Lagune de Medjerda). De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir des méthodes RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brute à 7 cm de profondeur où les flèches indiquent les absorbances représentées par les indices spectroscopiques.
### 5 Interprétations et discussion

#### 5.1 Identification des pigments photosynthètiques

Le but principal de cette étude est d'approfondir les connaissances sur les pigments photosynthétiques obtenus à partir d'une caméra hyperspectrale. La lecture spectrale, réalisée en 4.1, est la première étape pour définir les différentes absorptions d'un spectre obtenu sur une carotte sédimentaire. Les absorbances de chaque spectre vont permettre l'interprétation des pigments photosynthétiques associés à celle-ci.

La plupart des études réalisées en spectroscopie, à ce jour, ont principalement porté leur intention sur la caractérisation de la Chlorophylle-a et ses dérivées à 674 nm et de la Bactériopheophytine-a 836 nm (ou 845 nm d'après BUTZ *et al.* 2015). Cependant, les autres absorptions ayant également une signification, permettraient d'apporter plus d'informations. Le travail sur du multisite permet de couvrir une large gamme de pigment photosynthétique et de variabilité sédimentaire.

Parmi les différentes absorptions de 500 à 1000 nm, ce sont principalement les pigments de Chlorophylles, Bactériochlorophylles, et de Phycocyanines associés aux faibles réflectances qui sont interprétés dans cette étude (figure 5.1). Les Caroténoïdes et oxydes sont représentés par les fortes absorptions essentiellement de 500 à 530 nm, de 740 à 750 nm mais également aux alentours de 865 à 950 nm. Dans la littérature, la zone de 950 à 985 nm n'a pas été identifiée. Néanmoins, il se pourrait qu'elle représente les absorptions pour les oxydes tels que l'Hématite comme le spectre de réfléctance normalisé du lac de Vallon peut le montrer puisque les réflectances faibles de ce spectre y correspondent (figure 5.1).

Ces interprétations sont possibles grâce à la frise bibliographique réalisée lors de ce stage ainsi qu'aux zones spectrales représentant les différents groupes de pigments. En bleu, ce sont les Phycocianines; en vert, les chlorophylles; en violet, les bactériochlorophylles (figure 5.1). Dans cette figure, les spectres du lac de Vallon, d'Iséo, Muzelle, Thuile, Luitel, et Anguilla, choisis pour leurs différences, présentent des absorptions de Chlorophylle de 585 à 705 nm.

La chlorophylle-a et ses dérivés sont observables de 655 et 685 nm, la chlorophylle-b absorbe entre 640 et 655 nm, les chlorophylles-c sont majoritairement observables de 574 à 600 nm et les chlorophylles-d et -f sont absorbées de 685 à 705 nm (figure 5.1). En sachant cela, il est possible d'interpréter les différentes associations d'absorption.

Le spectre du lac d'Iséo montre une large absorption en chlorophylle-a et ses dérivées avec un épaulement qui tend à représenter les chlorophylles-c aux alentours de 630 nm tout comme Anguilla et Luitel. La différence entre celui d'Iséo et Anguilla, dans cette zone d'absorption, est la variation de produits dérivés de la chlorophylle-a qui induit l'absorption avec une pigmentation qui donnera un vert d'une autre teinte. La différence entre celui d'Iséo et de Luitel est le pourcentage de réfléctance. Le spectre du lac de Muzelle présente une seule et large absorption à 640 nm représentant la chlorophylle-a et ses dérivés à 674 nm et à 620 nm qui par élimination n'est pas une pigmentation de phycocyanine puisqu'il n'y a pas de réflectance plus faible de 540 à 575 nm. En revanche, le spectre montre un épaulement à 665 nm qui pourrait correspondre à de la bactériochlorophylle-c (figure 5.1).



FIGURE 5.1 – Représentation de 7 spectres différents en réflectance normalisée en fonction de leurs longueurs d'onde (nm) provenant, à titre non arbitraire, des lacs de Tigne (vert), Iséo (rouge clair), de la Muzelle (bleu), de Thuile (orange), de Luitel (bleu-vert) et de Vallon (rouge foncé) ainsi que de la lagune Anguilla (violet). Ci-dessous, la représentation des pigments de chlorophylles (vert), bactériochlorophylles (violet), phycothérine (bleu), caroténoïdes (orange) et minéraux (rouge) qui sont associés aux absorptions.

La bactériochlorophylle-a et sa dérivée, la bactériophéophytine-a, sont représentées par les spectres des lacs de la Thuile, de Vallon, de Tigne, légèrement d'Iséo, et de la lagune d'Anguilla d'une large absorption incluant les deux types de pigments de 825 à 860 nm mais également de 765 à 785nm. La bactériochlorophylle-b est observable de 790 à 830 nm comme pour les spectres des lacs de la Thuile, et d'Iseo. Les bactériochlorophylles-d et -e sont présentes pour la Lagune d'Anguilla.

### 5.2 Comparaison des indices spectroscopiques

Les indices spectroscopiques ont pour même objectif de représenter les absorptions d'intérêt. Ceci permet les interprétations des affiliations taxonomiques des pigments qui sont utilisées comme indicateurs de l'état et/ou des conditions de conservation.

L'indice de chloro-pigment total est interprété comme représentatif de l'abondance totale des algues [REIN & SIROCKO 2002; WOLFE *et al.* 2006; BUTZ *et al.* 2017; SCHNEIDER *et al.* 2018]. L'indice de la bacteriochlorophylle-a et la bacteriopheophytine-a est un biomarqueur spécifique des bactéries [VAN GEMERDEN & MAS 1995; GIBASIEWICZ *et al.* 2009; BUTZ *et al.* 2015]. Néanmoins, pour avoir une bonne interprétation des occurrences présentes dans les carottes sédimentaires à l'aide des pigments photosynthétiques, il faut avoir une bonne représentation par profil de l'indice souhaité.

La comparaison des indices spectroscopiques a été réalisée pour les 20 sites d'études (figure 5.2 et annexes de 5.6 à 5.23). Les indices spectroscopiques RABD, RABA et GSDP utilisés pour MED-02-18, correspondent aux pigments de la chrorophylle-b (654 nm), la chlorophylle-a et ses dérivées (674 nm), la bactériochlorophylle-e (710 nm), la bactériochlorophylle-b (800 nm), la bactériochlorophylle-a (855 nm) (figure 5.2). Les spectres sans le continumm ont montré que ces pigments étaient présents au moins une fois dans la carotte MED-02-18 entre 7 et 8 cm et entre 48 et 49 cm. Cela implique d'avoir une augmentation semi-quantitative de ces pigments pour ces deux zones.

Les méthodes d'indices spectroscopiques ont une faible corrélation (r) entre elles. En effet, pour chaque indice spectroscopique, r est comprise entre 0,11 et 0,62 (figure 5.2). Sauf entre la méthode RABA et GSDP pour l'indice à 855 nm où la corrélation est à 0.85. Dans un premier temps, ces différences sont dues aux effets de surface et de matrice causées par la présence de sables de 5 à 48 cm de profondeur et de l'hétérogénéité de la couleur qui produit de fortes variations essentiellement pour la méthode RABD et RABA.

La méthode RABD présente une variation identique pour chaque pigment dont une augmentation semi-quantitative de la bactériochlorophylle (710, 800 et 855 nm) de 48 à 49 cm. Cependant, les spectres de la carotte montrent une absence de ces pigments à cette profondeur, ce qui invalide cette méthode.





Concernant la méthode RABA, les valeurs minima semblent dépendantes de l'indice. Peut-être qu'une correction de la ligne de base permettrait de contraindre le mininum à 0, ce qui pourrait insinuer la présence constante de chaque pigment. Néanmoins, les spectres montrant l'inverse, ce signal pourrait être induit par les effets de surface et de matrice ou par la méthode en elle-même. De plus, le pigment de chlorophylle-b ne présente aucune augmentation de 7 à 8 cm malgré l'épaulement observable à 654 nm.

La méthode GSDP met en avant des variations semi-quantitatives cohérentes avec les spectres sans le continuum de la carotte MED-02-18. En effet, lorsqu'il n'y a pas d'absorbance, le signal est à 0 et inversement. Néanmoins, le pigment de bactériochlorophylle-a serait sensible à l'effet de matrice possiblement dû à la variation de la largeur de la gaussienne. Une différence à noter entre 48 et 49 cm, avec les méthodes RABA/RABD, est deux augmentations de la chlorophylle-a graphiquement observées à l'inverse de la méthode GSDP qui ne présente qu'une augmentation. Le spectre à 48 cm montre une absorption à 674 nm, en revanche ce n'est pas le cas pour le spectre à 49 cm. Lors de la comparaison avec la méthode RABA, la méthode GSDP montre une efficacité plus importante pour la lecture des épaulements observables sur les spectres et également une précision plus importante sur l'aspect semi-quantitatif des épaulements.

#### 5.3 Répétabilité des indices GSDP par rapport à différents milieux

Les autres méthodes ont fait leurs preuves dans la littérature, mais la méthode GSDP étant développée durant le stage, il a fallu s'intéresser à la répétabilité de chaque gaussienne représentant un pigment photosynthétique. Pour tester cette répétabilité, l'identification des gaussiennes pures a été réalisée avec le logiciel Peakfit pour chaque site, ceci afin d'obtenir les gaussiennes en fonction des différences environnementales. Ce sont les paramètres tels que le centre et la largeur des gaussiennes qui peuvent être influencés par les caractéristiques environnementales (i.e. profondeur, surface, type de bassin versant, climat, etc).

La concaténation de toutes les gaussiennes a permis d'obtenir une large gamme couvrant pratiquement toutes les longueurs d'onde de 500 à 1000 nm. Cela a mis en avant les différentes absorptions possibles pour un type de pigment. Par exemple, la chlorophylle-a présente 10 gaussiennes avec un centre à 674 nm avec des largeurs différentes allant de 48 nm à 350 nm. En revanche, pour la bactériochlorophylle-a, les centres varient de +/- 15 nm avec également des largeurs différentes. Ces variations peuvent être dues à la dégradation de la partie chromophore de la molécule portant le pigment.

Chaque gaussienne, appartenant à un domaine d'absorbance de la chlorophylle et bactériochlorophylle, a été moyennée et normalisée à hauteur égale afin d'obtenir une gaussienne représentative et répétable pour un grand nombre de milieu environnemental. De plus, les gaussiennes comportant les largeurs maxima ont été supprimées afin de réduire les risques d'influence de la forme de la gaussienne. Ces gaussiennes moyennes serviront par la suite pour l'utilisation de la méthode en routine.

Cette méthode a permis de mettre en évidence l'influence du milieu environnemental sur les microorganismes et leurs pigments photosynthétiques ainsi que sur la dégradation et la diagenèse de la molécule. L'avantage de cette méthode est de couvrir un maximum de milieu différent. Cependant, pour le cas de la bactériochlorophylle, une absorption à 860 nm ne sera peut être pas détectée par l'indice GSDP 850 et donc ne permettra pas de montrer cette absorbance. Ce qui n'est pas le cas pour la chlorophylle-a.



FIGURE 5.3 – Représentation de la concaténation de toutes les gaussiennes couvrant la gamme de 500 à 1000 nm (courbes grises) ainsi que (a) les gaussiennes associées aux pigments de chlorophylle-a et bactériochlorophylle-a (courbes noires) et leurs extrêmes (courbes noires pointillées) qui sont par la suite moyennées et normalisées par la hauteur (courbes rouges) (b) pour chaque pigment photosynthètique de chlorophylle (teinte orange) et bactériochlorophylle (teinte bleu).

#### 5.4 Quantification des chloro-pigments

Des recherches ont été réalisées ces dernières années pour tenter de reconstituer les divers états trophiques des milieux lacustres et lagunaires passés à partir des pigments photosynthétiques de chlorophylle-a et bactériophephytine-a. Cependant cette étude est la première a avoir été plus loin dans l'identification des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens. L'étude des spectres a permis de créer des indices dont les zones d'absorption correspondent à celles de la littérature (figure 5.4 et annexes de 5.24 à 5.37).

Un des objectifs a été de mettre au point une méthode plus précise pour identifier et étudier la variation temporelle d'un pigment photosynthétique à partir de l'imagerie hyperspectrale. La méthode GSDP permet de fournir des informations plus détaillées sur les chloro-pigments et bactériochloropigments. Celle-ci pourra être utilisée comme marqueur pour la paléoproduction aquatique, la biomasse d'algues vertes [BIANCHI & CANUEL 2011] et la préservation des chlorophylles [BUCHACA & CATALAN 2008].

Dans le cas de l'exemple avec la lagune de Medjerda, la méthode GSDP montre que l'échantillon sédimentaire est composé de chl-a (et phe-a), chl-b, chl-d et chl-a/f à 7-8 cm et légèrement à 48-49 cm ainsi que de la bchl-a (et bphe-a), bchl-b et bchl-e à 7-8 cm (figure 5.4). Un premier diagnostique sur la paléoproduction aquatique et le changement de l'état trophique du milieu par la quantification des chl-a et bchl-a montre une première légère crise dystrophique à 125 cm, puis à 48 cm et une autre de 7 à 8 cm [BIANCHI & CANUEL 2011]. Cette dernière peut se prêter à un état d'eutrophisation de par la présence des bchl-a [BUTZ et al. 2015; MAKRI et al. 2020]. En effet, la présence de chl-a et chl-b indique des producteurs primaires oxygénés [REUSS et al. 2005, SQUIER et al. 2002]. La présence de bchl-a indique des événements anoxiques [SQUIER et al. 2002]. En 2006, l'émissaire de la lagune a connu une dégradation de la qualité des eaux et confirme la présence d'une eutrophisation au niveau de ce cours d'eau [GUASMI et al. 2006]. La dégradation chimique et physique est due aux pratiques agricoles et industrielles et aux eaux usées domestiques [GUASMI et al. 2010]. Les combinaisons des pigments peuvent être utilisées pour interpréter le type de micro-organismes de type eucaryote (algues) ou procaryote (bactéries) et donc, permettraient d'avoir plus d'informations sur les conditions du milieu. En effet, les micro-organismes répondent à des paramètres biotiques et abiotiques tels qu'un besoin en oxygène, un mode de nutrition, à des exigences thermiques [SCHWARTZ et al. 1978].

Les pigments photosynthétiques présents à 7-8 cm de profondeur de la lagune de Medjerda pourraient présenter des algues bleu-vert et des bactéries pourpres sulfureuses. Les Glaucophytes sont une classe d'algues unicellulaires de couleur bleu-vert. Leur couleur caractéristique est due aux pigments chlorophylliens a, b, d et f, ainsi qu'à la présence de phycocyanine et/ou de bactérie [BLACKBURN 2007; MISUMI & SONOIKE 2017; TANIGUCHI *et al.* 2021; PNIEWSKI 2020]. Ils vivent dans des conditions aérobies facultatives et sont photoautotrophes [STANIER *et al.* 1978]. Elles sont parfois confondues avec les Cyanophycées en raison de leur pigmentation [GLAZER 1977]. Cette association de pigment pouvant correspondre aux algues bleu-vert a également été trouvée dans les lacs de Bastani (annexe 5.26), de Robert (annexe 5.34), du Loup (annexe 5.31), de St-André (annexe 5.35 de 15 à 27 cm), et de SonKul (annexe 5.39).

Quant aux bactéries, elles se trouvent principalement dans des conditions anoxiques, anaérobies et un mode d'alimentation photolithoautotrophique (utilisent un composé inorganique comme donneur d'électrons et le CO2 comme source de carbone) à thermorésistant diazotrophique (fixation biologique de l'azote). Elles sont synonymes de fécondation et sont généralement présentes lors de la dystrophisation vers un niveau eutrophique. Les bactéries pourpres sulfureuses ou non (Rhodospirillaceae) ont une couleur rouge due à la présence de bactériochlorophylle-a, -b et aux caroténoïdes dans la partie chromophore [IMHOFF *et al.* 1984; OREN 2011; BUTZ *et al.* 2015; TANIGUCHI *et al.* 2021]. Cette association de pigments pouvant correspondre aux bactéries pourpres sulfureuses ou non, à également été trouvée dans les lacs de Bresson (annexe 5.27), de SonKul(annexe 5.39), et du Loup (annexe 5.31).



FIGURE 5.4 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spéctroscopiques sur le site de la Lagune de Medjerda. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.

La méthode GSDP, appliquée sur les 19 autres sites, a révélé d'autres associations de pigments (annexes de 5.24 à 5.37).

Les lacs d'Armor (annexe 5.25), de José (annexe 5.30), de Robert (annexe 5.34), de St-André (annexe 5.35 de 56 à 63 cm), de Tigne (annexe 5.40), et d'Iséo (annexe 5.38) pourraient être caractérisés par les algues jaune-vert (Xanthophycées), les algues jaune-brun (Chrysophycées) ou les algues brunes (Phéophycées filamenteuses). Leur couleur caractéristique est due aux pigments chlorophylle-a et -c [DALES 1960; SHILO et al. 1971; SERRAO et al. 1999; COLOMBO et al. 2006; CAMPBELL & REECE 2007; VOLENT et al. 2009; WIJESEKARA et al. 2010]. Les algues jaune-brun présentent des conditions d'oxygène et de nutriments autotrophes aérobies facultatives (chimio-hétérotrophes la nuit en puisant leur énergie de l'oxydation de composés organiques). Leur présence peut entraîner la mort de poissons, et modifie le goût et l'odeur de l'eau [PROULX et al. 2010]. Cette pigmentation est également associée aux diatomées ou Diatomophyceae [GEITLER 1977; FIALA et al. 1994; ZAPATA et al. 2012]. Les diatomées ont une capacité de bioluminescence et possèdent une toxine très violente lors de blooms planctoniques liés à la dégradation de l'environnement (eutrophisation) [HEIMANN et al. 2002]. Les

algues brunes sont hétérotrophes (se nourrissent de substances organiques et ne peuvent effectuer euxmême la synthèse de leurs éléments constituants), phagotrophes (se nourrissent de matière organique particulaire) et psychrophiles (capable de vivre dans des milieux froids extrêmes, tel que le lac Bastani qui gèle en période hivernale) [CORMACI *et al.* 2012].

Le lac Savine (annexe 5.36) présente des algues vertes de type Chlorophycées ou Euglenophyta. Les lac d'Iznik (annexe 5.29) et de la Thuile (annexe 5.41) ainsi que la lagune d'Anguilla (annexe 5.24) pourraient être caractérisés par des algues vertes de types Prasinophycées qui vivent, toutes deux, dans des conditions aérobies facultatives et mixotrophes. La différence se situe principalement au niveau de la pigmentation : les Chlorophycées possèdent des pigments de chlorophylle-a et -b [WILTSHIRE *et al.* 2000], et les Prasinophycées des pigments de chlorophylle-a, -b et -c [RICKETTS 1970; VOLENT *et al.* 2009; PNIEWSKI 2020; TANIGUCHI *et al.* 2021]. Ils sont responsables des efflorescences planctoniques. Les Euglenophyta ont une pigmentation en chlorophylle-a et -b et ont des conditions de vie aérobies facultatives avec un mode d'alimentation hétérotrophe et des capacités osmotrophes (se nourrissent à partir de substances dissoutes) et phagotrophes [SCHAGERL *et al.* 2003; PNIEWSKI 2020; TANIGUCHI *et al.* 2021].

Les bactéries vertes sulfureuses et non sulfureuses ont une couleur verte due à leurs pigmentations en bactériochlorophylle-a, -c, -d et -e, chlorophylle-a et caroténoïdes qui pourraient être présentes dans la lagune d'Anguilla (annexe 5.24) et les lacs Robert (annexe 5.34), Dziani (annexe 5.28), Bastani (annexe 5.26), et Izinik (annexe 5.29). Les bactéries vertes filamenteuses ont une pigmentation composée de bactériochlorophylle-a, -c, et -d, et de caroténoïdes [OREN 2011] pourraient être présentes dans le lac St-André (annexe 5.35), et de la Thuile (annexe 5.41).

Par rapport à l'analyse HPLC, l'approche de la méthode GSDP fournit des informations moins spécifiques sur la concentration des pigments, mais elle a l'avantage de semi-quantifier la chl-a, phe-a, la chl-b, la chl-c, la chl-d, la chl-f, la bchl-a, bchl-b, bchl-c, bchl-d, bchl-e, et bchl-g directement à partir de sédiments sans extraction préalable à moindre coût et en moins de temps (environ 25 min de mesure et d'analyse pour un échantillon de 150 cm et à des binnings spectraux et spatiaux de 1) (figure 5.4 et annexes de 5.24 à 5.37). L'infrastructure et la maintenance du laboratoire sont moins chers et la formation du personnel est plus facile. Bien que des travaux de développement sont encore nécessaires comme l'affinement des gaussiennes et la vérification par comparaison avec des standards, l'approche peut être appliquée à des spectres VNIR [TARANU *et al.* 2015; BUTZ *et al.* 2015; MICHELUTTI & J. P. SMOL 2016; SANCHINI *et al.* 2020.

La méthode GSDP a montré son efficacité grâce à la comparaison des méthodes RABD et RABA avec la méthode GSDP sur 20 carottes sédimentaires (Etape 1), suivie de la vérification de la répétabilité des gaussiennes sur une large gamme représentant la variabilité induite par l'environnement du milieu aquatique (Etape 2) et leur ajustement (Etape 3) permet d'inférer les chloro-pigments et bactériochloro-pigments à partir des spectres d'absorption de l'imagerie hyperspectrale. Cependant, la détection et la semi-quantification de la chl-b, chl-c, chl-d, et chl-f par la méthode GSDP sont difficiles en présence d'une concentration élevée de chl-a, car les coefficients d'extinction molaire de la chl-b, chl-c, chl-d, et chl-f sont plus faibles que ceux de la chl-a [JEFFREY *et al.* 1975]. Cela, également pour la bchl-b, bchl-c, bchl-d, bchl-e, et bchl-g vis-à-vis de la concentration élevée de la bchl-a. Pour répondre à ce défaut, le rapport de concentration de chl - a/chl - x pourrait permettre d'obtenir une semi-quantification plus élevée. Toutefois, ces rapports de concentration n'ont pas encore été testés et doivent être approfondis. Néanmoins, la comparaison des indices classiques et des gaussiennes, ne permet pas de dire que l'on trace bien tous les pigments. La véritable validation de la méthode GSDP se fera avec des méthodes analytiques usuelles, comme l'HPLC, où les pigments témoins ont déjà été validés.

Bien qu'il soit bien établi que la dégradation de la chlorophylle se produit dans la colonne d'eau et dans les sédiments [DALEY *et al.* 1973; CARPENTER *et al.* 1986; HURLEY *et al.* 1991], la plupart des publications se concentrent sur la dégradation de la chlorophylle dans la colonne d'eau [DALEY *et al.* 1973; S. LEAVITT *et al.* 1993; B. LEAVITT *et al.* 2001]. En effet, la transformation diagénétique précoce des chloro-pigments après l'enfouissement dans les sédiments supérieurs est limitée et les espèces de chloro-pigments sont bien préservées. L'interprétation de l'indice de préservation de la chlorophylle (chl a/chl a + pheopigments a) peut être utilisé comme un marqueur de la dégradation des pigments dans la colonne d'eau [BIANCHI & CANUEL 2011]. Dans cette étude, ce sont les pigments parents qui ont été essentiellement étudier, néanmoins, la méthodes GSDP avec de nouvelles gaussiennes pourraient semi-quantifier les pigments de produits dérivés.

Néanmoins, l'identification des pigments par les cartes d'abondances ne traduit pas toujours la réalité. En effet, le lac de Luitel (annexe 5.32), de José (annexe 5.30), d'Armor (annexe 5.25) et de la Muzelle (annexe 5.33) présentent des absorption pour pratiquement chaque pigment. Cependant lorsqu'on se réfère aux spectres, il est possible de voir de larges absorptions qui ne correspondent pas aux pigments algaux et bactériens mais pouvant être la couleur même du sédiment ou la modélisation du continuum. Pour ces raisons, la corrélation entre une méthode analytique usuelle et les indices de la méthode GSDP, permettrait de valider et calibrer les indices. De plus, cette méthode de déconvolution spectrale pourrait, potentiellement, être affinée afin d'obtenir d'autres pigments photosynthétiques et produits de dégradations.

### Conclusions et perspectives

Le but de notre étude était de développer et d'évaluer une nouvelle approche d'indice spectroscopique afin d'obtenir plus d'informations sur les chloro-pigments et bactériochloro-pigments à partir des spectres d'absorption VNIR des archives sédimentaires. L'approche a été appliquée sur des sédiments provenant de 20 sites lacustres et lagunaires dont l'environnement est différent en divers critères. La méthode GSDP d'indice spectroscopique, développée durant ce stage, semble capable de semi-quantifier les pigments chlorophylliens (a, b, c, d, et f) et bactériochlorophylliens (a, b, c, d, e, et g) à partir des spectres d'absorption VNIR obtenus par imagerie hyperspectrale. La validation de la méthode a été réalisée par comparaison avec les méthodes RABA et RABD ainsi qu'un test de répétabilité sur les 20 sites différents.

Cette approche permet d'obtenir, d'une manière rapide, non destructive et précise, des informations plus spécifiques sur les pigments sédimentaires, ce qui est pertinent pour déduire la paléoproduction, l'indice de préservation de la chlorophylle et les effets diagénétiques précoces dans les sédiments de surface et, potentiellement, le type de biomasse d'algues et de bactéries.

A titre de suggestion, la corrélation entre une méthode analytique usuelle et les indices de la méthode GSDP d'un même échantillon, permettrait de valider et calibrer les indices. Il serait également intéressant de produire et d'analyser des pigments standards pour l'imagerie hyperspectrale afin d'obtenir des spectres purs pour vérifier les zones d'absorption. Ceci serait une bonne alternative à l'HPLC. Dans un futur proche, cette méthode de déconvolution spectrale pourrait, potentiellement, être encore plus précise afin d'obtenir d'autres pigments photosynthétiques et dérivés.

#### Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de mon stage.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon professeur Nicolas Massei de l'Université de Rouen et directeur de l'unité de recherche Morphodynamique Continentale et Côtière (M2C) du Département de géologie de l'Université de Rouen, pour m'avoir accueil dans ses lieux. Je tiens à remercier et à exprimer ma gratitude à mon superviseur de stage, Sédimentologue et Paléoclimatologue, le Professeur Maxime Debret pour m'avoir fait confiance et pour avoir été patient lors des rendez-vous hebdomadaires. Je le remercie également de m'avoir donné la chance de travailler sur un sujet inédit et innovant réunissant les domaines comme l'environnement et le paléoclimat. En plus de m'avoir guidé dans mon travail, je lui témoigne ma reconnaissance pour le soutien, les bons conseils et pour l'expérience enrichissante que ce stage qui m'a permis de vivre.

Je tiens à remercier Pierre Sabatier, Philippe Sorel, et Laurent Dezileau pour le près de leurs carottes sédimentaires sans qui l'approche multisite n'aurait pas été possible. Je remercie également Suzanne McGowan pour la réalisation de l'analyse HPLC actuellement en cours.

J'adresse mes remerciements à mon encadrant, Kévin Jacq du laboratoire M2C qui m'a permis de remonter la pente plus d'une fois dans les moments où les doutes étaient présents. Je le remercie également pour sa pédagogie et son enseignement en Matlab. Je le félicite pour la patience dont il a fait preuve. J'espère avoir la chance de retravailler avec lui. Je tiens également à citer, Kévin Humbert pour son écoute et ses cookies.

Je remercie également Mme Maria Decaux et toute l'équipe de l'administration de l'Université de Rouen pour leur travail, dans le but que je commence mon stage sans encombre.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont conseillé et relu lors de la rédaction de ce rapport de stage. En particulier mon père qui me suit et qui me pousse depuis toujours dans mes études. Je remercie également Maxime Démarest pour sa patience, sa relecture et ses bons conseils.

Je remercie finalement les membres du jury de ce travail de fin d'études (Maxime Debret, Kévin Jacq, Yoann Copard et Sophie Le Bot) de m'avoir fait l'honneur de donner un peu de leur temps, pour leurs intérêts et leurs regards critiques sur la reconstruction paléoenvironnementale à partir des pigments photosynthétiques sédimentaires à l'aide de la caméra hyperspectrale.

### References

- 1. ARNAUD, F. *et al.* Lake Bourget regional erosion patterns reconstruction reveals Holocene NW European Alps soil evolution and paleohydrology. *Quaternary Science Reviews* **51**, 81-92 (2012).
- 2. ATKINS, P. et al. Atkins' physical chemistry 2006.
- 3. AUVERGNE-RHÔNE-ALPES, D. Glissement de terrain et lac de barrage de Vallon http://http: //www.auvergne-rhone-alpes.developpement-durable.gouv.fr/. Accessed : 2021-05-03.
- 4. BACHVAROFF, T. *et al.* Strain variation in karlodinium veneficum (dinophyceae) : toxin profiles, pigments, and growth characteristics 1. *Journal of Phycology* **45**, 137-153 (2009).
- BAILEY, C. et al. Phaeothamniophyceae classis nova : a new lineage of chromophytes based upon photosynthetic pigments, rbcL sequence analysis and ultrastructure. Protist 149, 245-263 (1998).
- BAJARD, M. et al. Reconstitution de l'évolution du paysage du lac de La Thuile (Massif des Bauges, Savoie) durant l'Holocène. Mise en évidence d'une domination des processus érosifs liés à l'homme à l'étage montagnard. Collection EDYTEM. Cahiers de géographie 18, 41-56 (2015).
- BÉDARD, D. Croissance et reproduction d'une population d'osmerus mordax au Lac Vert, et développement embryonnaire et larvaire dans deux milieux de matière organique, le glucose et l'acétate (Université du Québec à Chicoutimi, 1988).
- BEER, A. Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flussigkeiten. Ann. Physik 162, 78-88 (1852).
- BELLE, S. et al. Contrasting responses to long-term climate change of carbon flows to benthic consumers in two different sized lakes in the Baltic area. Quaternary Science Reviews 187, 168-176 (2018).
- 10. BIANCHI, T. & CANUEL, E. Chemical biomarkers in aquatic ecosystems (Princeton University Press, 2011).
- 11. BIJMA, J. *et al.* Experimental determination of the ontogenetic stable isotope variability in two morphotypes of Globigerinella siphonifera (d'Orbigny). *Marine Micropaleontology* **35**, 141-160 (1998).
- 12. BJØRNLAND, T. et al. Carotenoids of the marine chrysophyte Pelagococcus subviridis. Phytochemistry 28, 3347-3353 (1989).
- BLACKBURN, G. Hyperspectral remote sensing of plant pigments. *Journal of experimental botany* 58, 855-867 (2007).
- 14. BLAIS, S. Guide d'identification des fleurs d'eau de cyanobactéries. Comment les distinguer des végétaux observés dans nos lacs et nos rivières (2008).
- 15. BLARQUEZ, O. *et al.* Trees in the subalpine belt since 11 700 cal. BP : origin, expansion and alteration of the modern forest. *The Holocene* **20**, 139-146 (2010).
- BONILLA, A. et al. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. Journal of Catalysis 265, 170-180 (2009).
- 17. BRENNER, M. *et al.* Stable isotope ( $\delta$ 13C and  $\delta$ 15N) signatures of sedimented organic matter as indicators of historic lake trophic state. *Journal of Paleolimnology* **22**, 205-221 (1999).

- 18. BROOKS, S. *et al.* Tracing lake trophic history with a chironomid-total phosphorus inference model. *Freshwater Biology* **46**, 513-533 (2001).
- 19. BRYANT, D. *et al.* Candidatus Chloracidobacterium thermophilum : an aerobic phototrophic acidobacterium. *Science* **317**, 523-526 (2007).
- 20. BUCHACA, T. & CATALAN, J. On the contribution of phytoplankton and benchic biofilms to the sediment record of marker pigments in high mountain lakes. *Journal of Paleolimnology* **40**, 369-383 (2008).
- 21. BUTZ, C. *et al.* Hyperspectral imaging spectroscopy : a promising method for the biogeochemical analysis of lake sediments. *Journal of Applied Remote Sensing* **9**, 096031 (2015).
- 22. BUTZ, C. *et al.* Hyperspectral imaging of sedimentary bacterial pigments : a 1700-year history of meromixis from varved Lake Jaczno, northeast Poland. *Journal of Paleolimnology* **58**, 57-72 (2017).
- 23. CAMPBELL, N. A. & REECE, J. B. Biologie : Sélection de figures, de tableaux et d'encadrés (ERPI, 2007).
- 24. CANTIN, A. et al. Effects of thermocline deepening on lake plankton communities. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 68, 260-276 (2011).
- 25. CARLSON, R. A trophic state index for lakes 1. Limnology and oceanography 22, 361-369 (1977).
- 26. CARLSON, R. & SIMPSON, J. A coordinator's guide to volunteer lake monitoring methods. North American Lake Management Society **96**, 305 (1996).
- 27. CARLSON, T. & RIPLEY, D. On the relation between NDVI, fractional vegetation cover, and leaf area index. *Remote sensing of Environment* **62**, 241-252 (1997).
- CARPENTER, S. et al. Effects of submersed macrophytes on ecosystem processes. Aquatic botany 26, 341-370 (1986).
- 29. CASTAÑEDA, I. et al. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. Quaternary Science Reviews **30**, 2851-2891 (2011).
- 30. CAUMETTE, P. Phototrophic sulfur bacteria and sulfate-reducing bacteria causing red waters in a shallow brackish coastal lagoon (Prévost Lagoon, France). *FEMS Microbiology Ecology* 2, 113-124 (1986).
- 31. CHANG, R. Physical chemistry for the biosciences (University Science Books, 2005).
- 32. CLARK, R. et al. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. Manual of remote sensing **3**, 2-2 (1999).
- 33. CLEMENTSON, L. *et al.* Dataset on the absorption characteristics of extracted phytoplankton pigments. *Data in brief* **24**, 103875 (2019).
- 34. COLOMBO, R. *et al.* Determination of flavonoids in cultivated sugarcane leaves, bagasse, juice and in transgenic sugarcane by liquid chromatography-UV detection. *Journal of Chromatography* A **1103**, 118-124 (2006).
- 35. COLOMBO-PALLOTTA, M. *et al.* Photosynthetic performance, light absorption, and pigment composition of macrocystis pyrifera (laminariales, phaeophyceae) blades from different depths 1. *Journal of Phycology* **42**, 1225-1234 (2006).
- 36. CORMACI, M. et al. Flora marina bentonica del Mediterraneo : Phaeophyceae. Bollettino dell'accademia Gioenia di scienze naturali di Catania 45, 1-508 (2012).
- CROUZET, O. *et al.* Soil photosynthetic microbial communities mediate aggregate stability : influence of cropping systems and herbicide use in an agricultural soil. *Frontiers in Microbiology* 10, 1319 (2019).
- 38. DALES, P. On the pigments of the Chrysophyceae. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom **39**, 693-699 (1960).

- 39. DALEY, R. *et al.* A quantitative, semiroutine method for determining algal and sedimentary chlorophyll derivatives. *Journal of the Fisheries Board of Canada* **30**, 345-356 (1973).
- 40. DE LANOIS, J. & GREEN, R. Hypolimnetic dissolved-oxygen dynamics within selected White River reservoirs, northern Arkansas-southern Missouri, 1974-2008 rapp. tech. (U. S. Geological Survey, 2011).
- 41. DEBRET, M. *et al.* Spectrocolorimetric interpretation of sedimentary dynamics : The new "Q7/4 diagram". *Earth-Science Reviews* **109**, 1-19 (2011).
- 42. DIAZ, R. & ROSENBERG, R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *science* **321**, 926-929 (2008).
- 43. DILLON, P. & RIGLER, H. A simple method for predicting the capacity of a lake for development based on lake trophic status. *Journal of the Fisheries Board of Canada* **32**, 1519-1531 (1975).
- 44. ELBAZ-POULICHET, F. *et al.* A 10,000-year record of trace metal and metalloid (Cu, Hg, Sb, Pb) deposition in a western Alpine lake (Lake Robert, France) : deciphering local and regional mining contamination. *Quaternary Science Reviews* **228**, 106076 (2020).
- 45. ERRATT, K. *et al.* Comparative effects of ammonium, nitrate and urea on growth and photosynthetic efficiency of three bloom-forming cyanobacteria. *Freshwater Biology* **63**, 626-638 (2018).
- 46. FALKOWSKI, P. et al. Aquatic photosynthesis (Princeton University Press, 2013).
- FANG, L. et al. A new spatial-spectral feature extraction method for hyperspectral images using local covariance matrix representation. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 56, 3534-3546 (2018).
- FIALA, M. et al. Gradients of phytoplankton abundance, composition and photosynthetic pigments across the Almeria-Oran front (SW Mediterranean Sea). Journal of Marine Systems 5, 223-233 (1994).
- 49. FRIEDRICH, J. et al. Investigating hypoxia in aquatic environments : diverse approaches to addressing a complex phenomenon. Biogeosciences 11, 1215-1259 (2014).
- 50. FRIIS-HANSEN, B. Body water compartments in children : changes during growth and related changes in body composition : Kenneth D. Blackfan memorial lecture. *Pediatrics* 28, 169-181 (1961).
- 51. GBOURBONNAIS, P. Les sols et la pollution des eaux https://babel.cegep-ste-foy.qc.ca/ profs/gbourbonnais/pascal/nya/botanique/plan\_nutrition.html. (accessed : 23.11.2020).
- 52. GEITLER, L. Zur entwicklungsgeschichte der epithemiaceen epithemia, rhopalodia und denticula (diatomophyceae) und ihre vermutlich symbiotischen Sphäroidkörper. *Plant Systematics and Evolution* **128**, 259-275 (1977).
- 53. GEST, H. History of the word photosynthesis and evolution of its definition. *Photosynthesis* research **73**, 7-10 (2002).
- 54. GIBASIEWICZ, K. et al. Fluorescence hole-burning and site-selective studies of LHCII. Photosynthetica 47, 232-240 (2009).
- GIGUET-COVEX, C. et al. Sedimentological and geochemical records of past trophic state and hypolimnetic anoxia in large, hard-water Lake Bourget, French Alps. Journal of Paleolimnology 43, 171-190 (2010).
- 56. GLAZER, A. Structure and molecular organization of the photosynthetic accessory pigments of cyanobacteria and red algae. *Molecular and cellular biochemistry* **18**, 125-140 (1977).
- 57. GORE, M. Spectrophotometry and spectrofluorimetry : a practical approach (Oxford University Press New York, 2000).
- 58. GORHAM, E. & BOYCE, F. Influence of lake surface area and depth upon thermal stratification and the depth of the summer thermocline. *Journal of Great Lakes Research* **15**, 233-245 (1989).

- 59. GRIMM, B. et al. Chlorophylls and bacteriochlorophylls : biochemistry, biophysics, functions and applications (Springer Science & Business Media, 2007).
- 60. GUASMI, I. *et al.* Assessing the organic pollution of surface water of Medjerda watershed (NE Algeria). *Environmental Earth Sciences* **60**, 985-992 (2010).
- GUASMI, I. et al. Pollution des eaux de l'oued medjerda par les nutriments. LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782 (2006).
- GUILIZZONI, P. et al. Palaeoproductivity and environmental changes during the Holocene in central Italy as recorded in two crater lakes (Albano and Nemi). Quaternary International 88, 57-68 (2002).
- 63. GUILIZZONI, P. & LAMI, A. Paleolimnology : use of algal pigments as indicators. *Encyclopedia* of environmental microbiology (2003).
- 64. GULATI, R. et al. in Ecology of Meromictic Lakes 379-398 (Springer, 2017).
- 65. GUYOT, G. et al. Utilisation de la haute resolution spectrale pour suivre l'etat des couverts vegetaux in Spectral Signatures of Objects in Remote Sensing **287** (1988), 279.
- 66. HADE, A. Nos lacs : les connai<sup>t</sup>re pour mieux les protéger (Les Editions Fides, 2003).
- 67. HAMILTON, T. *et al.* The role of biology in planetary evolution : cyanobacterial primary production in low-oxygen Proterozoic oceans. *Environmental microbiology* **18**, 325-340 (2016).
- HEIMANN, K. *et al.* Effects of metals and organic contaminants on the recovery of bioluminescence in the marine dinoflagellate Pyrocystis lunula (Dinophyceae). *Journal of phycology* 38, 482-492 (2002).
- HODGSON, D. et al. Late Quaternary climate-driven environmental change in the Larsemann Hills, East Antarctica, multi-proxy evidence from a lake sediment core. Quaternary Research 64, 83-99 (2005).
- HONGVE, D. Seasonal mixing and genesis of endogenic meromixis in small lakes in southeast Norway. *Hydrology Research* 33, 189-206 (2002).
- 71. HORTON, R. et al. Principes de biochimie (De Boeck université, 1994).
- 72. HUISMAN, J. et al. Cyanobacterial blooms. Nature Reviews Microbiology 16, 471-483 (2018).
- 73. HURLEY, J. et al. Pigment preservation in lake sediments : a comparison of sedimentary environments in Trout Lake, Wisconsin. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 48, 472-486 (1991).
- 74. IMHOFF, J. et al. Rearrangement of the species and genera of the phototrophic "purple nonsulfur bacteria". International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology **34**, 340-343 (1984).
- 75. JACQ, K. *et al.* High-resolution prediction of organic matter concentration with hyperspectral imaging on a sediment core. *Science of The Total Environment* **663**, 236-244 (2019).
- 76. JACQ, K. *et al.* Sedimentary structures discriminations with hyperspectral imaging on sediment cores (2020).
- 77. JACQUET, S. *et al.* Etude comparative de trajectoires de restauration post-eutrophisation. *AR-CHIVES DES SCIENCES* **65**, 191-208 (2012).
- 78. JACQUET, S. des lacs sous surveillance. Nature et Patrimoine en Pays de Savoie (2019).
- 79. JEFFREY, S. *et al.* New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochemie und physiologie der pflanzen* **167**, 191-194 (1975).
- 80. JEFFREY, S. et al. Recent advances in HPLC pigment analysis of phytoplankton. Marine and Freshwater Research 50, 879-896 (1999).
- 81. KENNARD, R. & STONE, L. Computer aided design of experiments. *Technometrics* **11**, 137-148 (1969).

- 82. KLING, G. et al. in Toolik Lake 1-14 (Springer, 1992).
- 83. KRUPNIK, D. & KHAN, S. Close-range, ground-based hyperspectral imaging for mining applications at various scales : Review and case studies. *Earth-science reviews* **198**, 102952 (2019).
- 84. KÜPPER, H. *et al.* Fast, sensitive, and inexpensive alternative to analytical pigment HPLC : quantification of chlorophylls and carotenoids in crude extracts by fitting with Gauss peak spectra. *Analytical chemistry* **79**, 7611-7627 (2007).
- 85. LAMI, A. et al. Sedimentary Pigment Analysis. C, N, S Elemental Analysis. European Mountain Lake Ecosystems : Regionalisation, diaGnostics & socio-economic Evaluation (2009).
- 86. LAUTERBACH, S. *et al.* A sedimentary record of Holocene surface runoff events and earthquake activity from Lake Iseo (Southern Alps, Italy). *The Holocene* **22**, 749-760 (2012).
- 87. LEAVITT, B. et al. Wild-type huntingtin reduces the cellular toxicity of mutant huntingtin in vivo. The American Journal of Human Genetics 68, 313-324 (2001).
- 88. LEAVITT, P. et al. Paleolimnological evidence of the effects on lakes of energy and mass transfer from climate and humans. Limnology and Oceanography 54, 2330-2348 (2009).
- 89. LEAVITT, S. *et al.* Method for batch processing small wood samples to holocellulose for stablecarbon isotope analysis. *Analytical Chemistry* **65**, 87-89 (1993).
- 90. LEBOULANGER, C. *et al.* Microbial diversity and cyanobacterial production in Dziani Dzaha crater lake, a unique tropical thalassohaline environment. *PLoS One* **12**, e0168879 (2017).
- 91. LEONI, B. *et al.* How does interannual trophic variability caused by vertical water mixing affect reproduction and population density of the Daphnia longispina group in Lake Iseo, a deep stratified lake in Italy? *Inland waters* **4**, 193-203 (2014).
- 92. LEVAIN, A. et al. L'eutrophisation : Manifestations, causes, conséquences et prédictibilité (Quae, 2018).
- 93. LEVIN, A. et al. Understanding and evaluating blind deconvolution algorithms in 2009 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (2009), 1964-1971.
- 94. LI, J. *et al.* Buried in sands : environmental analysis at the archaeological site of Xiaohe Cemetery, Xinjiang, China. *PloS one* **8**, e68957 (2013).
- 95. LICHTENTHALER, H. Chlorophylls and carotenoids : pigments of photosynthetic biomembranes. Methods in enzymology 148, 350-382 (1987).
- 96. LIKENS, G. et al. Encyclopedia of inland waters (Elsevier, 2009).
- 97. MAKRI, S. *et al.* Early human impact in a 15,000-year high-resolution hyperspectral imaging record of paleoproduction and anoxia from a varved lake in Switzerland. *Quaternary Science Reviews* **239**, 106335 (2020).
- 98. MANTOURA, R. *et al.* The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their breakdown products in natural waters by reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* **151**, 297-314 (1983).
- 99. MARCHIORO, A. *et al.* Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells. *Nature photonics* **8**, 250-255 (2014).
- MATHIS, M. et al. Regional vegetation patterns at lake Son Kul reveal Holocene climatic variability in central Tien Shan (Kyrgyzstan, Central Asia). Quaternary Science Reviews 89, 169-185 (2014).
- 101. McGowan, S. *et al.* Controls of algal abundance and community composition during ecosystem state change. *Ecology* **86**, 2200-2211 (2005).
- 102. McGowan, S. Pigments in sediments of aquatic environments. *Encyclopedia of quaternary* sciences. Elsevier, Amsterdam, 2062-2074 (2007).
- 103. MESNAGE, V. et al. Filling of a wetland (Seine estuary, France) : natural eutrophication or anthropogenic process? A sedimentological and geochemical study of wetland organic sediments. Nutrients and Eutrophication in Estuaries and Coastal Waters., 423-435 (2002).

- 104. MEYERS, P. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter (1994).
- 105. MICHELUTTI, N. & SMOL, J. P. Visible spectroscopy reliably tracks trends in paleo-production. Journal of Paleolimnology 56, 253-265 (2016).
- 106. MILLET, L. *et al.* Reconstruction of the recent history of a large deep prealpine lake (Lake Bourget, France) using subfossil chironomids, diatoms, and organic matter analysis : towards the definition of a lake-specific reference state. *Journal of Paleolimnology* **44**, 963-978 (2010).
- 107. MISUMI, M. & SONOIKE, K. Characterization of the influence of chlororespiration on the regulation of photosynthesis in the glaucophyte Cyanophora paradoxa. *Scientific reports* 7, 1-12 (2017).
- 108. MORET, L. Les conditions géologiques du glissement de terrain de Bellevaux en Haute-Savoie (mars 1943). *Revue de Géographie Alpine* **31**, 423-428 (1943).
- 109. Moss, B. et al. Determination of phytoplankton crops by top-down and bottom-up mechanisms in a group of English lakes, the West Midland meres. Limnology and oceanography 39, 1020-1029 (1994).
- 110. MOURIER, B. *et al.* Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry. *Geoderma* **145**, 107-120 (2008).
- 111. MOUTHON, J. Les Mollusques du lac de Tignes (Savoie) : intérêt de ce groupe faunistique pour caractériser la qualité biologique des sédiments des lacs d'altitude in Annales de limnologie 22 (1986), 133-136.
- 112. NAQVI, M. *et al.* Purification and identification of  $\beta$ -casein phosphopeptide (1-25). Journal of dairy science **99**, 7803-7808 (2016).
- 113. OREN, A. Thermodynamic limits to microbial life at high salt concentrations. *Environmental microbiology* **13**, 1908-1923 (2011).
- 114. PACE, M. An empirical analysis of zooplankton community size structure across lake trophic gradients 1. *Limnology and Oceanography* **31**, 45-55 (1986).
- 115. PEEL, M. et al. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. Hydrology and earth system sciences 11, 1633-1644 (2007).
- 116. PNIEWSKI, F. HPLC separation of cyanobacterial and algal photosynthetic pigments. *Biologia* **75**, 223-233 (2020).
- 117. POCOCK, T. et al. in Photosynthesis Research Protocols 137-148 (Springer, 2004).
- 118. POSCH, T. et al. Harmful filamentous cyanobacteria favoured by reduced water turnover with lake warming. Nature Climate Change 2, 809-813 (2012).
- 119. POTVIN, P. Relation entre l'état trophique d'un lac et l'utilisation du territoire dans son bassin versant. thèse de doct. (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 1976).
- PRÉVOT, A. BactéRies AnaéRobies Des, Lacs Du Ruwenzori. Exploration du Parc National Albert, 39.
- 121. PROULX, F. et al. Factors influencing public perception and use of municipal drinking water. Water Science and Technology : water supply 10, 472-485 (2010).
- 122. RAPUC, W. et al. XRF and hyperspectral analyses as an automatic way to detect flood events in sediment cores. Sedimentary Geology, 105776 (2020).
- 123. RAVEN, J. et al. Algal and aquatic plant carbon concentrating mechanisms in relation to environmental change. *Photosynthesis Research* **109**, 281-296 (2011).
- 124. RAVEN, J. et al. Ecophysiology of photosynthesis in macroalgae. Photosynthesis research 113, 105-125 (2012).

- 125. REIN, B. & SIROCKO, F. In-situ reflectance spectroscopy–analysing techniques for high-resolution pigment logging in sediment cores. *International Journal of Earth Sciences* **91**, 950-954 (2002).
- 126. REUSS, R. et al. Macroelectronics : Perspectives on technology and applications. Proceedings of the IEEE 93, 1239-1256 (2005).
- 127. RICKETTS, T. The pigments of the Prasinophyceae and related organisms. *Phytochemistry* 9, 1835-1842 (1970).
- 128. RITCHIE, R. Universal chlorophyll equations for estimating chlorophylls a, b, c, and d and total chlorophylls in natural assemblages of photosynthetic organisms using acetone, methanol, or ethanol solvents. *Photosynthetica* **46**, 115-126 (2008).
- 129. ROY, S. et al. Phytoplankton pigments : characterization, chemotaxonomy and applications in oceanography (Cambridge University Press, 2011).
- 130. SANCHINI, A. *et al.* A Holocene high-resolution record of aquatic productivity, seasonal anoxia and meromixis from varved sediments of Lake Łazduny, North-Eastern Poland : insight from a novel multi-proxy approach. *Journal of Quaternary Science* **35**, 1070-1080 (2020).
- 131. SAVY, B. et al. Les lacs à déstratificateur thermique et le cas de Mas Chaban (Charente, France)/Lakes and air bubble system : the exemple of the Mas Chaban reservoir (Charente, France). Revue de géographie alpine 91, 81-91 (2003).
- 132. SCHAGERL, M. et al. Patterns of major photosynthetic pigments in freshwater algae. 2. Dinophyta, Euglenophyta, Chlorophyceae and Charales in Annales de Limnologie-International Journal of Limnology **39** (2003), 49-62.
- SCHNEIDER, T. et al. A high-resolution pigment and productivity record from the varved Ponte Tresa basin (Lake Lugano, Switzerland) since 1919 : insight from an approach that combines hyperspectral imaging and high-performance liquid chromatography. Journal of Paleolimnology 60, 381-398 (2018).
- 134. SCHWARTZ, R. *et al.* Origins of prokaryotes, eukaryotes, mitochondria, and chloroplasts. *Science* **199**, 395-403 (1978).
- 135. SERRAO, E. *et al.* Evolution of the Fucaceae (Phaeophyceae) inferred from nrDNA-ITS. *Journal of phycology* **35**, 382-394 (1999).
- 136. SHILO, M. et al. Toxins of chrysophyceae. Microbial toxins 3, 67-103 (1971).
- SHIOI, Y. et al. Separation of photosynthetic pigments by high-performance liquid chromatography : comparison of column performance, mobile phase, and temperature. Procedia Chemistry 14, 202-210 (2015).
- 138. SHNITNIKOV, A. et al. Paleogeographie du bassin du lac sonkel'a l'holocene superieur (1980).
- 139. SMITH, V. et al. Eutrophication of freshwater and marine ecosystems. Limnology and oceanography 51, 351-355 (2006).
- 140. SMOL, J. et al. The diatoms : applications for the environmental and earth sciences (Cambridge University Press, 2010).
- 141. SQUIER, C. et al. Staphylococcus aureus rectal carriage and its association with infections in patients in a surgical intensive care unit and a liver transplant unit. Infection Control & Hospital Epidemiology 23, 495-501 (2002).
- 142. STANIER, R. *et al.* Proposal to place the nomenclature of the cyanobacteria (blue-green algae) under the rules of the International Code of Nomenclature of Bacteria. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* **28**, 335-336 (1978).
- 143. TANIGUCHI, M. et al. Absorption and fluorescence spectral database of chlorophylls and analogues. Photochemistry and Photobiology 97, 136-165 (2021).
- 144. TARANU, Z. *et al.* Acceleration of cyanobacterial dominance in north temperate-subarctic lakes during the Anthropocene. *Ecology letters* **18**, 375-384 (2015).

- 145. TRACHSEL, M. *et al.* Scanning reflectance spectroscopy (380–730 nm) : a novel method for quantitative high-resolution climate reconstructions from minerogenic lake sediments. *Journal of Paleolimnology* **44**, 979-994 (2010).
- 146. VAN EXEM, A. Reconstructions de changements environnementaux dans les archives lacustres par imagerie hyperspectrale thèse de doct. (Normandie, 2018).
- 147. VAN GEMERDEN, H. & MAS, J. in Anoxygenic photosynthetic bacteria 49-85 (Springer, 1995).
- 148. VIDUSSI, F. *et al.* Rapid HPLC method for determination of phytoplankton chemotaxinomic pigments : separation of chlorophyll a from divinyl-chlorophyll a and zeaxanthin from lutein. *J. Plankton Res* 18, 2377-2382 (1996).
- 149. VOLENT, Z. *et al.* Microscopic hyperspectral imaging used as a bio-optical taxonomic tool for micro-and macroalgae. *Applied optics* **48**, 4170-4176 (2009).
- 150. WALKER, M. Quaternary dating methods (John Wiley et Sons, 2005).
- 151. WANG, S. *et al.* Trophic state assessment of global inland waters using a MODIS-derived Forel-Ule index. *Remote sensing of environment* **217**, 444-460 (2018).
- 152. WATTS, C. & MAXWELL, J. Carotenoid diagenesis in a marine sediment. *Geochimica et Cos*mochimica Acta 41, 493-497 (1977).
- 153. WELLBURN, A. The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution. *Journal of plant physiology* **144**, 307-313 (1994).
- 154. WETZEL, R. Limnology : lake and river ecosystems (gulf professional publishing, 2001).
- 155. WHITTLE, S. & CASSELTON, P. The chloroplast pigments of the algal classes Eustigmatophyceae and Xanthophyceae. I. Eustigmatophyceae. British Phycological Journal 10, 179-191 (1975).
- 156. WIENHUES, G. Multi-proxy reconstruction of Holocene environmental change from sediments of Lake Rzęśniki, Northeast Poland thèse de doct. (Institute of Geography, 2019).
- 157. WIJESEKARA, I. *et al.* Phlorotannins from Ecklonia cava (Phaeophyceae) : Biological activities and potential health benefits. *Biofactors* **36**, 408-414 (2010).
- 158. WILTSHIRE, K. *et al.* Extraction of pigments and fatty acids from the green alga Scenedesmus obliquus (Chlorophyceae). *Aquatic Ecology* **34**, 119-126 (2000).
- 159. WOLFE, A. *et al.* Experimental calibration of lake-sediment spectral reflectance to chlorophyll a concentrations : methodology and paleolimnological validation. *Journal of Paleolimnology* **36**, 91-100 (2006).
- 160. WRIGHT, S. *et al.* Improved HPLC method for the analysis of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton. *Marine ecology progress series*, 183-196 (1991).
- 161. ZAPATA, M. et al. Pigment-based chloroplast types in dinoflagellates. Marine Ecology Progress Series 465, 33-52 (2012).
- ZÜLLIG, H. Carotenoids from plankton and photosynthetic bacteria in sediments as indicators of trophic changes in Lake Lobsigen during the last 14000 years. *Hydrobiologia* 143, 315-319 (1986).

# Table des figures

1.1	Cycle annuel typique de stratification et de mélange (a) d'un milieu dimitique et (b) d'un milieu méromictique [modifié à partir de DE LANOIS & GREEN 2011; GULATI et al 2017]	2
1.2	Schéma des processus amenant à (a) un changement de l'état trophique (prolifération algale) et (b) aux phénomènes d'eaux rouges bactériennes à la suite de la dégradation	0
1.3	de ces algues (modifié à partir GBOURBONNAIS 2018)	6
1.4	(vertes, brunes et rouges) en fonction de leur capacité d'adaptation Les spectres d'absorptions caractéristiques de différents pigments tels que pour la chlorophy a et ses dérivés (courbe verte), la bactériochlorophylle-a et ses dérivées (courbe violette), les caroténoïdes (courbe orange), la phycoérythrine (courbe bleue) associée à leurs lon- gueurs d'onde. Ci-dessous, une frise résumant les différentes zones d'absorption caracté- ristiques par pigment retrouvées dans la littérature où certains étant observés en liquide	9 ylle-
1.5	et pas sur matrice solide (*)	10 12
2.1	Cartes d'identité des lacs de Vallon, Iséo et de la Thuile, Grenouilles, St-André, et de Tigne sont décrit par leurs différences géologiques, géographiques, climatiques (climat froid en bleu, tempéré en vert et chaud en rouge) et morphologiques (l'altitude va de 0 à 3100 m, la profondeur de 0.001 à 250 m, et la superficie de 0.001 à 300 km <sup>2</sup> ). Elles sont réalisés à partir des informations disponibles de la littérature (à partir de MORET 1943; AUVERGNE-RHÔNE-ALPES p. d.; LAUTERBACH <i>et al.</i> 2012; LEONI <i>et al.</i> 2014;	
2.2	BAJARD <i>et al.</i> 2015; MOUTHON 1986)	15 16
2.3	Cartes d'identité des lacs de Bastani, Sonkul, de Iznik de Dziani ainsi que les lagunes de Ghar El Melh et d'Anguillade sont décrit par leurs différences géologiques, géo- graphiques, climatiques (climat froid en bleu, tempéré en vert et chaud en rouge) et morphologiques (l'altitude va de 0 à 3100 m, la profondeur de 0.001 à 250 m, et la superficie de 0.001 à 300 km <sup>2</sup> ). Elles sont réalisés à partir des informations disponibles de la littérature (à partir de SHNITNIKOV <i>et al.</i> 1980; MATHIS <i>et al.</i> 2014; LEBOULANGER et al. 2017)	17
	00 w. 2011 j	11

2.4	Cartes d'identité des lacs de Kergenel sont décrit par leurs différences géologiques, géographiques, climatiques (climat froid en bleu, tempéré en vert et chaud en rouge) et morphologiques (l'altitude va de 0 à 3100 m , la profondeur de 0.001 à 250 m, et la superficie de 0.001 à 300 km <sup>2</sup> ). Elles sont réalisés à partir des informations disponibles de la littérature.	18
3.1	(a) Vue d'ensemble du scanner hyperspectral de carottes de sédiments Specim. (b) Principe de la caméra hyperspectrale à balayage linéaire. (c) Spécifications de la ca- méra. (d) Calibration. fichier. La référence sombre (obturateur fermé) et la référence blanche [plaque de céramique BaSO4, Fig. 2(d)] sont prises automatiquement au début de chaque scan et sont stockés dans des fichiers séparés [modifié à partir de BUTZ <i>et al.</i> 2015]	99
3.2	(a) Représentation de 15 spectres les plus différents (courbe noir) superposés sur tous les spectres (courbes grises claires) au sein d'une même carotte sédimentaire (ici, Lac SonKul). Le spectre du haut (courbe noire gras) est représenté avec son continuum (courbe rouge). (b) Représentation d'un spectre à une profondeur x sur 1 pixel ayant été normalisé par la soustraction avec le continuum (courbe noire gras) et la représen- tation d'une moyenne sur un spectre à une profondeur x sur une largeur de 50 pixels ayant été normalisé par la surpression du continuum (courbe rouge). (c) Représentation des deux spectres précédents de 500 nm à 1000 nm puisque la zone entre 400-500 est fortement impactée par les caroténoïdes et les oxydes, et biaise le continuum ainsi que les absorptions qui seront estimées par la suite	24
3.3	Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur un spectre par (a) Profon- deur d'absorption relative (RABD) et Région de bande d'absorption relative (RABA ou Area) et (b) Représentation d'une déconvolution avec un nombre de deux pics d'ab- sorption globale normalisé à la même hauteur (tiret noir).	24 27
4.1 4.2	Représentation de 9 types de classes spectroscopiques à travers 20 sites différents Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur un site (Lagune de Med- jerda). De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représenta- tion des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir des méthodes RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brute à 7 cm de profondeur où les flèches indiquent les absorbances représentées par les indices spectroscopiques	30 32
5.1	Représentation de 7 spectres différents en réflectance normalisée en fonction de leurs longueurs d'onde (nm) provenant, à titre non arbitraire, des lacs de Tigne (vert), Iséo (rouge clair), de la Muzelle (bleu), de Thuile (orange), de Luitel (bleu-vert) et de Vallon (rouge foncé) ainsi que de la lagune Anguilla (violet). Ci-dessous, la représentation des pigments de chlorophylles (vert), bactériochlorophylles (violet), phycothérine (bleu), caroténoïdes (orange) et minéraux (rouge) qui sont associés aux absorptions	34
5.2	Comparaison entre les méthodes RABD (vert), RABA (orange), et GSDP (violet) pour cinq indices spectroscopiques (de gauche à droite, la chlorophylle-b, la chlorophylle-a,	04
5.3	Représentation de la concaténation de toutes les gaussiennes couvrant la gamme de 500 à 1000 nm (courbes grises) ainsi que (a) les gaussiennes associées aux pigments de chlorophylle-a et bactériochlorophylle-a (courbes noires) et leurs extrêmes (courbes noires pointillées) qui sont par la suite moyennées et normalisées par la hauteur (courbes rouges) (b) pour chaque pigment photosynthètique de chlorophylle (teinte orange) et bactériochlorophylle (teinte bleu).	30 38

- 5.4 Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spéctroscopiques sur le site de la Lagune de Medjerda. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance. . . . . . . . .
- 5.5 Les spectres d'absorptions caractéristiques de différents pigments tels que pour la chlorophylle a et ses dérivés (courbe verte), la bactériochlorophylle a et ses dérivées (courbe violette), les caroténoïdes (courbe orange), la phycoérythrine (courbe bleue) associée à leurs longueurs d'onde. Ci-dessous, une frise résumant les différentes zones d'absorption caractéristique par pigment retrouvées dans la littérature où certains étant observés en liquide et pas sur matrice solide (\*).

40

ii

v

vi

- 5.7 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site d'Armor. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.
- 5.8 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Bastani. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.
- 5.9 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Bresson. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux. vii
- 5.10 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Dziani. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux. . . . . . . . . . . . . . viii

- 5.13 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Loup. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.
- 5.14 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de la Luitel. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux. xii

 $\mathbf{xi}$ 

- 5.15 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de la Muzelle. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux. xiii
- 5.16 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Robert. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.
- 5.17 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de St André. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux. xv
- 5.18 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Savine. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.

- 5.21 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de la Thuile. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux. xix
- 5.22 Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Tigne. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.

5.32	Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode CSDP d'indiges spectroscopiques sur la site de la Lee de Luitel. De gauche à droite	
	GSDF d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Luitei. De gaucie à droite,	
	la languaur de la carotte (cadre rouge) les cartes d'abondance	373737
5 22	Représentation des pigments chlorophyllions et bactériochlorophyllions par la méthode	ллл
0.00	CSDP d'indices spectresconiques sur le site de la Lac de la Muzelle. De gauche à droite	
	photographia de la carotte sódimentaire du site, représentation des spectres sur teute	
594	la languaur de la carotte (cadre rouge) les cartes d'abondance	
	Paprésentation des pigments chlorophyllions et bactériochlorophyllions par la méthode	XXXI
0.04	CSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Bohert. De gauche à droite	
	photographia de la carotte sódimentaire du site, représentation des spectres sur teute	
	la longuour de la carotte (cadre rouge) les cartes d'abondance	vvvii
5 35	Représentation des pigments chlorophyllions et bactériochlorophyllions par la méthode	ллліі
0.00	CSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de St. André. De sauche à droite	
	contraction de la carotte sédimentaire du site représentation des spectros sur teute	
	la languaur de la carotte (cadre rouge) les cartes d'abondance	
5 36	Baprésentation des pigments chlorophyllions et bactériochlorophyllions par la méthode	XXXIII
0.00	CSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lae de Savine. De gauche à dreite	
	contraction de la carotte sédimentaire du site, représentation des gnestres sur teute	
	la languaur de la carotte (cadre rouge) les cartes d'abondance	
5 37	Représentation des pigments chlorophyllions et bactériochlorophyllions par la méthode	XXXIV
0.01	CSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac d'Isoo. De sauche à droite, pho	
	tographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la	
	longuour de la carotte (cadro rouge) les cartes d'abondance	37373737
5 28	Poprésentation des pigments chlorophyllions et bactériochlorophyllions par la méthode	XXXV
0.00	CSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lee de SenKul. De sauche à droite	
	contraction de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectros sur teute	
	la languaur de la carotte (cadre rouge) les cartes d'abondance	
5 20	Paprésentation des pigments chlorophyllions et bactériochlorophyllions par la méthode	XXXVI
0.59	CSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Las de la Thuile. De spuche à droite	
	GSDF d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de la Titulie. De gaucie a droite,	
	la la provincia la carotte sedimentarie du site, representation des spectres sur toute	
5 40	Paprésentation des pigments chlorophyllions et bactériochlorophyllions par la méthode	XXXVII
5.40	CSDP d'indiges spectrescopiques sur le site de la Las de Tigne. De gauche à dreite	
F 41	contraction de la carette sédimentaire du site représentation des spectres sur teute	
	la la provincia la carotte sedimentarie du site, representation des spectres sur toute	
	la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance	XXXVIII
J.41	CSDP d'indiage spectroscopiques sur le site de la Las de Valley. De souche à dreite	
	contra marces spectroscopiques sur le site de la Lac de valion. De gauche a droite,	
	la la grande de la carotte sedimentaire du site, representation des spectres sur toute	
	la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.	XXX1X

# Liste des tableaux

1.1	Les valeurs de l'indice d'état trophique (chlorophylle, Profondeur Secchi, Phosphore	
	total), et les attributs de l'état trophique modifié à partir de [R. CARLSON & SIMPSON	
	1996]. Avec IET : indice d'état trophique ; chl : chlorophylle ; PS : profondeur de Secchi ;	
	PT, phosphore total; $\mu g/L$ : microgramme par litre; m: mètre; < : inférieur à; > :	
	supérieur à	4
1.2	Les principaux pigments photosynthétiques et leurs occurrences microbiologiques (mo-	
	difié à partir de DALES 1960 ;RICKETTS 1970 ; SHILO <i>et al.</i> 1971 ; WHITTLE & CASSELTON	
	1975; Geitler 1977; S. Leavitt <i>et al.</i> 1993; Fiala <i>et al.</i> 1994; Bijma <i>et al.</i> 1998; Bailey	
	et al. 1998; SERRAO et al. 1999; WILTSHIRE et al. 2000; B. LEAVITT et al. 2001; GUILIZZONI	
	et~al.~2002; Heimann $et~al.~2002$ ; Guilizzoni & Lami 2003; Hodgson $et~al.~2005$ ; Smith	
	et al. 2006; Colombo-Pallotta et al. 2006; McGowan 2007; Campbell & Reece	
	2007; VOLENT et al. 2009; BACHVAROFF et al. 2009; WIJESEKARA et al. 2010; CASTAÑEDA	
	et al. 2011; RAVEN et al. 2011; OREN 2011; RAVEN et al. 2012; CORMACI et al. 2012;	
	Falkowski et al. 2013; Hamilton et al. 2016; Butz et al. 2017; Misumi & Sonoike	
	2017; ERRATT et al. 2018; WIENHUES 2019; CROUZET et al. 2019; PNIEWSKI 2020;	
	TANIGUCHI et al. 2021)	8
3.1	Archives sédimentaires ayant servi pour l'étude pigmentaire	19

### Annexes

# Annexe : État de l'art



riochlorophylle a et ses dérivées (courbe violette), les caroténoïdes (courbe orange), la phycoérythrine (courbe bleue) associée à leurs longueurs d'onde. Ci-dessous, une frise résumant les différentes zones d'absorption caractéristique par pigment retrouvées dans la littérature où certains étant observés en FIGURE 5.5 – Les spectres d'absorptions caractéristiques de différents pigments tels que pour la chlorophylle a et ses dérivés (courbe verte), la bactéliquide et pas sur matrice solide (\*).

# Annexes : Résultats



FIGURE 5.6 - Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site d'Anguilla. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.

Profondeur (cm)



FIGURE 5.7 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site d'Armor. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.



FIGURE 5.8 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Bastani. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.



FIGURE 5.9 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Bresson. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.



FIGURE 5.10 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Dziani. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.






FIGURE 5.12 - Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de José. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.



FIGURE 5.13 - Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Loup. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.



FIGURE 5.14 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de la Luitel. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.



FIGURE 5.15 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de la Muzelle. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.







FIGURE 5.17 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de St André. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.



FIGURE 5.18 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Savine. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.



FIGURE 5.19 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Iseo. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les flèches site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, RABA, indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.



FIGURE 5.20 - Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de SonKul. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.



FIGURE 5.21 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de la Thuile. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.







FIGURE 5.23 – Représentation des méthodes d'indices spectroscopiques sur le site de Vallon. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire RABA, et GSDP pour les épaulements (655, 710, et 800 nm) et les pics dominants (674 et 856 nm). Enfin le spectre brut à 7 cm de profondeur où les du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance réalisées à partir de la méthode RABD, flèches indiques les absorbances représentées par les indices spectraux.

## Annexes : Interprétations et discussion



FIGURE 5.24 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lagune de Anguilla. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.25 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac d'Armor. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.26 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Bastani. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.27 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Bresson. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.28 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Dziani. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.29 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac d'Iznik. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.30 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de José. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.31 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Loup. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.32 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Luitel. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.33 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de la Muzelle. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.34 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Robert. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.35 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de St André. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.36 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Savine. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.37 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac d'Iseo. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.38 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de SonKul. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.39 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de la Thuile. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.40 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Tigne. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.



FIGURE 5.41 – Représentation des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens par la méthode GSDP d'indices spectroscopiques sur le site de la Lac de Vallon. De gauche à droite, photographie de la carotte sédimentaire du site, représentation des spectres sur toute la longueur de la carotte (cadre rouge), les cartes d'abondance.

## Bilan du stage

À l'heure du bilan, mon stage a été une expérience enrichissante mais également un défi personnel. J'ai eu la chance de travailler sur un sujet inédit qui adjoint différentes compétences telles que la sédimentologie, la palynologie, la microbiologie, la géochimie, la chimie analytique, ainsi que la paléoclimatologie.

Mes encadrants, Maxime Debret et Kevin Jacq, ont su être présents pour m'orienter dans ce sujet du début à la fin de ce stage. Un sujet qui, pour moi, à nécessiter des capacités aussi bien intellectuelles que psychologiques. En effet, le travail qui m'a été demandé m'a permis d'avoir un regard critique sur mes compétences avant et après cette période de stage. J'ai pu me rendre compte que mon manque de confiance en moi-même pouvait être un frein à l'observation de la qualité du travail effectué. Cependant, cela m'a permis de comprendre que, même dans la difficulté, j'étais capable de rebondir. De plus, je n'avais jamais eu l'occasion au par avant de travailler sur du multisite qui ne fut pas immédiatement évident lors de la rédaction.

Ce travail, à lobe de mon entrée en doctorat, m'a énormément fait douter de mes capacités. Il m'a permis de grandir d'une certaine façon et de voir l'impact, sur le plan professionnel et personnel, des difficultés rencontrés et de leurs gestions. Il me semble que ce stage est la meilleure façon de finir son master car malgré les doutes, il m'a également réconforté dans l'envie de continuer dans le milieu de la recherche.

## Résumé

Les évaluations de la paléoproduction aquatique et la préservation des pigments nécessitent une identification précise et la quantification des chlorophylles et bactériochlorophylles sédimentaires. L'utilisation de techniques chromatographiques pour analyser de longs enregistrements à haute résolution n'est pas pratique puisqu'elles sont coûteuses et peu précis pour les bactériochloropigments. Une nouvelle approche est développée dans cette étude a multisite, elle est plus rapide et peu coûteuse pour déduire de multiple pigments algaux et bactériens à partir de la décomposition par gaussiennes des spectres d'absorption (GSDP) dans le visible et le proche infra-rouge mesurés par l'imagerie hyperspectrale. Cette méthode GSDP a été validée en comparaison avec l'indice de profondeur d'absorption relative (RABD) et la région de bande d'absorption relative (RABA) sur des sédiments représentant la diversité environnementale. Par la méthode GSDP la semi-quantification des pigments photosynthétiques est possible. Les résultats obtenus montrent que les effets de matrice et de surfaces ont un impact important pour les méthodes RABD et RABA. La nouvelle méthode a été ajustée après un test de répétabilité sur les 20 sites d'études. Les profils obtenus à partir de cette méthode sont validés lors de la comparaison avec les événements d'eutrophisation cités dans la littérature et la présence de chlorophylle et bactériochlorophylle. La nouvelle méthode est utile pour obtenir, d'une manière efficace des informations sur les principaux groupes de pigments qui sont pertinents pour déduire la paléoproduction, potentiellement le type de biomasse d'algues et de bactéries. En complément, cette méthode de déconvolution spectrale pourrait être affinée afin d'obtenir d'autres pigments photosynthètiques.

Mots-Clés : Holocène, pigments algaux et bactériens, imagerie hyperspectrale, multi-sites, eutro-phisation

## Abstract

Assessments of aquatic paleoproduction and pigment preservation require accurate identification and quantification of sedimentary chlorophylls and bacteriochlorophylls. The use of chromatographic techniques to analyze long records at high resolution is impractical since they are expensive and not very accurate for bacteriochloropigments. A new approach is developed in this multisite study that is faster and cheaper to deduce multiple algal and bacterial pigments from Gaussian decomposition of visible and near infrared absorption spectra (GSDP) measured by hyperspectral imaging. This GSDP method has been validated in comparison with the relative absorption depth index (RABD) and relative absorption band area (RABA) on sediments representing environmental diversity. By the GSDP method the semi-quantification of photosynthetic pigments is possible. The results obtained show the important matrix and surface effects for the RABD and RABA methods. The new method was adjusted after a repeatability test on the 20 study sites. The profiles obtained from this method are validated when compared with the eutrophication events cited in the literature and the presence of chlorophyll and bacteriochlorophyll. The new method is useful to obtain, in an efficient way, information on the main pigment groups that are relevant to infer paleoproduction, potentially the type of algal and bacterial biomass. In addition, this spectral deconvolution method could be refined to obtain other photosynthetic pigments.

Keywords : Holocene, algal and bacterial pigments, hyperspectral imaging, multi-site, eutrophication