



HAL
open science

Les biomarqueurs, outils de reconstitution des conditions de dépôt dans des systèmes endoréiques (Les sebkhas de Moknine et Mahdia) et de traçage de la pollution (Les embouchures du golfe de Tunis).

Raja Chairi

► **To cite this version:**

Raja Chairi. Les biomarqueurs, outils de reconstitution des conditions de dépôt dans des systèmes endoréiques (Les sebkhas de Moknine et Mahdia) et de traçage de la pollution (Les embouchures du golfe de Tunis).. Sciences de la Terre. Université de Tunis El Manar, 2021. tel-03208274

HAL Id: tel-03208274

<https://hal.science/tel-03208274v1>

Submitted on 26 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Tunis el Manar
Faculté des Sciences
Mathématiques, Physiques et Naturelles de Tunis

Habilitation Universitaire

En Géologie

présentée par Dr. Raja CHAIRI
Maître Assistante
CERTE. Laboratoire de Géorressources

Rapport de synthèse



Soutenue le 09 janvier 2021 devant le jury composé de :

GUEDDARI Moncef	Professeur	FST	Univ. Tunis el Manar	Président
MEDHIOUB Mounir	Professeur	FSS	Univ. Sfax	Rapporteur
MLAYAH Ammar	Maître de conférences	CERTE	Cedria Smartek Univ. Carthage	Rapporteur
SOUSSI Mohamed	Professeur	FST	Univ. Tunis el Manar	Examineur
MABROUK El ASMI Amina	Maître de conférences	FST	Univ. Tunis el Manar	Examinatrice

Année Universitaire 2020-2021



Table des matières

Remerciements	
Note au lecteur	
Préambule	1
1. Parcours	1
2. Évolution et maturité	2
3. Présentation du projet de recherche	2
4. Cadre des travaux	2
5. Problématique et objectifs	5
6. Plan de la synthèse	7
Thème 1 : les biomarqueurs outil de reconstitution des conditions de dépôt	
I- Archives sédimentaires	9
Zones humides et Convention Ramsar	9
I.1- Les sebkhas	9
1. Notion de sebkha	9
2. Formation des sebkhas du Sahel	10
3. Géographie et Géologie de la zone Moknine-Mahdia	11
4. Étude des systèmes côtiers de la Tunisie	13
4.1. A la recherche d'un indice marin	15
4.2. Immersions sur le terrain et échantillonnages	15
4.3. Le proxy sédimentaire, techniques d'analyse	16
5. Origine et mise en place des sédiments de la sebkha de Moknine	17
5.1. Faciès carbonaté	19
5.2. Faciès organique	20
5.3. Evolution de la sebkha de Moknine	21
6. Géomorphologie, dynamique et évolution des systèmes conjugués de Mahdia	22
6.1. Distribution des sédiments dans le temps	23
6.2. Dynamique de l'environnement sédimentaire	24
6.3. Origine des sédiments	25
7. Datation des dépôts des bassins évaporatoires étudiés	26
8. Climat des écosystèmes du Sahel	28
I.2. Les embouchures du golfe de Tunis	30
1. Les apports détritiques	32
2. Les apports organiques	33
II- Les biomarqueurs indicateurs pour retracer l'histoire	36
1. Interface eau/sédiment	36
1. Extraction des lipides simple et complexe	37
2. Des biolipides en géolipides : indicateurs pour retracer l'histoire	38
3. Domaine d'applications des biomarqueurs moléculaires	40
3.1. Etude des lipides simples	42

3.2.	Les conditions paléo-environnementales à travers les biomarqueurs	43
3.3.	Les n-alcanes dans les systèmes hypersalins du Sahel	43
3.4.	Les n-alcanes dans les embouchures du golfe de Tunis	55
3.5.	Isoprénoïdes	56
3.6.	Composés non résolus : UCM	57
4.	Reconstitution paléoclimatique au moyen des n-alcanes	58
5.	Triterpanes	62
5.1.	Triterpènes pentacyclique : Hopanes	62
5.2.	Les stéranes	67
5.3.	Terpanes tricycliques	68
Thème 2 : Les biomarqueurs indicateurs de traçage de la pollution		
I.	Alkylbenzènes	72
1.	Les alkylbenzènes dans la sebkha de Moknine	73
2.	Origine des alkylbenzènes	75
3.	Les isoprényl alkylbenzènes	76
4.	Conditions environnementales	77
II.	Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	78
1.	HAP dans les embouchures du golfe de Tunis	79
2.	Lien entre la matière organique et les micropolluants organiques dans les sédiments de l'embouchure de l'oued Méliane	80
2.1.	Fraction aromatique et les POP's	80
2.2.	Distinction des sources pétrogéniques et pyrolytiques	81
Conclusion Générale		83
Perspectives		87
Références Bibliographiques		89

Liste des figures

Figure 1. Evolution de la matière organique au cours des cycles biologique et géologique du carbone (d'après Tegelaar 1989 in Jeanneau 2007)	p.3
Figure 2. Impact de l'anthropisation du cycle de carbone sur les enveloppes superficielles (D'après Jeanneau 2007).	p.7
Figure I.1. Site d'étude : les sebkhas de la zone Moknine-Mahdia (Moknine, Gotaia et Eliane). (Extrait de la carte topographique Moknine 1/250 000).	p.12
Figure I.2. Carte de la géologie de la zone Moknine-Mahdia (Extrait de la carte géologique de la Tunisie 1/500000 d'après Ben Haj Ali et al., 1985)	p.13
Figure I.3. Carte de la géomorphologie de la zone Moknine-Mahdia (Chairi, 2009).	p.15
Figure I.4. Zones humides étudiées	p.14
Figure I.5. Localisation des carottes dans la sebkha Moknine (Chairi, 2005).	p.15
Figure I.6. Distribution latérale des faciès dans la sebkha Moknine (D'après Chairi 2004, 2005).	p.20
Figure I.7. Diagramme IH/Tmax. (I: origine algale, II: Origine marine, III: origine terrestre, Chairi, 2005)	p.21
Figure I.8. Modèle d'évolution du système évaporatoire de Moknine (Chairi, 2005).	p.23
Figure I.9. Points d'échantillonnage dans les sebkhas de Mahdia (Chairi et Abdeljaoued, 2019). (Gotaia et Eliane) et les oueds (Rejelchiba et Chiba).	p.24
Figure I.10. Diffractogramme des RX des minéraux non argileux d'un sédiment brut (E1). (Systèmes conjugués de Mahdia, Chairi, 2010).	p.26
Figure I.11. Points d'échantillonnage dans les embouchures du Golfe de Tunis. (Extrait de la carte topographique 1/250 000 Tunis)	p.32
Figure I.12. Courbes cumulatives (Golfe de Tunis, Mahmoud, 2018).	p.34
Figure I.13. Variations des composés potentiels (S2) et oxygénés (S3) en fonction du COT (Mahmoud, 2018).	p.36
Figure II.1. Représentation schématique de la répartition des marqueurs moléculaires. (D'après Jeanneau, 2007)	p.42
Figure II.2. Localisation des carottes dans le système évaporatoire de Moknine (Chairi et al., 2010).	p.46
Figure II.3. Sédimentologie et distribution des n-alcane dans les faciès sableux (A) sableux / limoneux (B) et limoneux / argileux (C) de la carotte SM16. (Chairi et al., 2010).	p.48
Figure II.4. Sédimentologie et distribution des n-alcane dans les sédiments de surface (A) et les sédiments profonds (B) du profil SM12, (Chairi et al., 2010).	p.51
Figure II.5. Sédimentologie et distribution des n-alcane dans les sédiments de surface (A), les sédiments profonds (B) du profil SM9 et du tapis de cyanobactérie (Chairi et al., 2010).	p.52
Figure II.6. Sédimentologie et distribution des n-alcane dans le tapis de cyanobactéries (A) et dans les faciès limoneux / argileux (B) et limoneux / sableux (C) du profil SM8 (Chairi et al., 2010).	p.53
Figure II.7. Sédimentologie et distribution des n-alcane dans le tapis de cyanobactéries (A) et dans les faciès limono-sableux (B) et sablo-limoneux (C) du profil SM11 (Chairi et al., 2010).	p.55
Figure II.8. Chromatogrammes des n-alcane des sédiments aux embouchures des oueds El Bey et Abid (Mahmoud, 2018).	p.57
Figure II.9. Chromatogrammes des hydrocarbures aliphatiques des sections des carottes SM8 et SM11 et du tapis de cyanobactéries (Chairi et al., 2010).	p.59
Figure II.10. Transformation des hopanes dans les sédiments (Peters et Moldowan, 1993)	p.64
Figure II.11. Principaux squelettes des triterpènes pentacycliques utilisés en tant que biomarqueurs (Peters et Moldowan, 1993).	p.65
Figure II.12. Structures des hopanoïdes, cholestérol et squalène (Peters et Moldowan, 1993).	p.67
Figure II.13. Structure d'un stérane et son précurseur biologique (Baudin, 2020).	p.68
Figure II.14. Structure des terpanes tricycliques d'après Peters et Moldowan, 1993.	p.70
Figure II. 15. chromatogramme des terpanestricycliques et hopanes (Chairi, 2018).	p.71
Figure II.16. Fragmentogramme (ion 191) des triterpanes dans les embouchures de oued Méliane (Saidi, 2019) et oued El Bey (Mahmoud, 2018).	p.72
Figure III.1. Fragmentogrammes (ion 91) des alkylbenzènes linéaires dans le secteur nord-ouest de la sebkha de Moknine (Chairi et al., 2010).	p.76
Figure III.2. Les isomères de l'alkylbenzène linéaire en C19 détectés dans les sédiments de la sebkha de Moknine (Chairi et al., 2010).	p.78

Figure III.3. Représentation des 16 HAP prioritaires retenus par L'US-EPA.	p.80
Figure III.4. Répartition des HAP par classes d'aromaticité exprimée en % de la concentration totale en HAP dans les sédiments des embouchures méditerranéennes (golfe de Tunis ; Chairi et al., 2019a).	p.81
Figure III.5. Corrélation entre la somme des 16 HAP et la fraction aromatique (Chairi et al., 2019a).	p.82

Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres et index de la pyrolyse Rock Eval (Mahmoud, 2018).	p.35
Tableau 2 : Paramètres et indices de la fraction organique des sédiments de surface de la sebkha Moknine. Organic carbon and hydrocarbon parameters in surface sediments from Mokninesebkha (Chairi, 2018).	p.62

Liste des abréviations

ACL: the average chain length

CO: carbone organique ou COT: carbone organique total

CPI: carbon preference index/indice de préférence au carbone

GC-MS/CG-SM: chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

HAP: hydrocarbures aromatiques polycycliques

HBIs : highly Branched isoprenoids /les composés isoprénoïdiques hautement ramifiés

HMW: high molecular weight

IH: index d'hydrogène

LMW: low molecular weight

MIS: marine isotope stage

MMW : middel molecular weight

MOE: matière organique extractible

MON: matière organique naturelle

NAR: natural n-alkane ratio

POPs: polluants organiques persistants

RE: pyrolyse Rock-Eval

S1: hydrocarbures libres

S2: hydrocarbures potentiels

S3: composés oxygénés

Tmax : température maximale

TMD: terrigenous marine discriminant

Remerciements

J'ai rencontré dans mon chemin de recherche des gens admirables. Ces quelques lignes sont l'occasion de leur témoigner de mon respect et de mon affection.

Je voudrais commencer par remercier les Professeurs Mounir MEDHOUIB et Ammar MLAYAH d'avoir accepté de rapporter mes travaux de recherche et de leur patience. Mes remerciements vont également aux Professeurs : Moncef GUEDDARI, Mohamed SOUSSI et Amina MABROUK El Asmi d'avoir participé au jury et évalué ce travail.

Je voudrais rendre hommage à ceux qui ont déclenché l'étincelle en m'orientant vers la géologie de l'environnement et les milieux limniques mes Professeurs : Sassi Sassi, Moncef Gueddari et à ceux qui ont attisé ma curiosité pour la géochimie organique et la sédimentologie : Pr. Habib Bélayouni et Pr. Saadi Abdeljaoued. Durant quelques années, j'ai partagé cette formation avec mes amis : Rim Ben Hamouda, Monia Bouhleb, Didier, Isabelle, Souhir Jabballah, Salah Zaouch, Fadhel, Najoua Bey...

Je n'oublierai jamais l'aide et le soutien de mes amis et collègues de la FST : Dr. Boutheina Farhat, Dr. Salah Bouden, Dr. Zohra et Aslam Jallouli et Dr. Fathia Ayari et Dr. Samia Ferjani qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance.

Je tiens également à profiter de cette occasion pour exprimer toute ma reconnaissance aux Pr. Claude Largeau et Pr. Sylvie Derenne qui m'ont accueillie dans leur laboratoire et l'agence universitaire de la francophonie, en m'offrant le cadre idéal pour réaliser dans de bonnes conditions une recherche de qualité. Je remercie Joëlle Templier de m'avoir initié à la GC-MS, Isabelle Daniau, Nicolas et Odile Largeau pour les moments agréables que nous avons passés ensemble et Georges Koepfler qui m'a fait connaître tous les monuments de Paris.

Un grand merci aux ami(e)s et collègues du département de géologie de la FST : Pr. Aicha Sassi, Pr. Ali Zair, Pr. Fadhila Darragi et Dr. Abdelaziz Sebei, ceux qui nous ont quitté : Pr. Tarek Echebel et Pr. Tahar Boughattas ; du département des sciences de la terre de la FSS: Dr. Zaineb Gargouri, Dr. Leila Jribi, Dr. Imen Megdiche, Pr. Mounir Medhioub et Pr. Chedly Abbas et du laboratoire de Géoressources du CERTE : Dr. Samia Khadhar, Dr. Abir Marzougui, Dr. Faten Jarraya, Dr. Rihab Gallala, Dr. Ahlem Amri, Dr. Sonia Gannouni, Dr. Hajer Azaiz, Drs. Samah et Fathi laacheal, Pr. Himden Ben Youssef, Pr. Mourad Bedir, Pr. Hakim Gabtni et Pr Ammar Mlayah.

Je remercie vivement les responsables du master GRDD Pr. Fraj Chabani, Pr. Abdallah Ben Mammou et Pr. Mohamed Ghanmi qui ont cru en moi et m'ont fait participer à la formation et l'encadrement des étudiants en master.

Un grand merci également à Moncef Saidi Directeur d'exploration à l'ETAP et Anis Belhaj Amor ingénieur à l'ETAP pour avoir accepté de collaborer dans les masters et à Lotfi lamti d'avoir eu la patience de réaliser les cartes des sites d'étude et leurs bassins versants avec ArcGIS.

Je tiens à remercier l'équipe de Géoressources du Cedria Smartek pour leur aide en particulier Chourouk Dachraoui, Rim Azibi pour la réalisation de la carte géologique, Moncef, Majid et Bilel. Durant quelques années, j'ai aussi eu la chance d'apprendre de mes étudiants à travers les projets de fin d'études et les masters, en espérant leur avoir, un peu, parfois, transmis la flamme.

Je tiens aussi à adresser mes remerciements à toute ma famille.

Je dédie ce travail à l'honneur de mon défunt père.

Note au lecteur

Mon dossier d'Habilitation Universitaire se décompose en deux documents complémentaires.

Ce mémoire présente mes apports au domaine de recherche des biomarqueurs dans les zones humides, les environnements évaporatoires (Sebkhas) et les embouchures. Il commence par un synopsis présentant mon parcours ainsi que l'édification et la maturation du projet de recherche traité.

Ce mémoire est accompagné de mon rapport d'activités depuis le début de ma carrière : curriculum vitae, expériences professionnelles, activités pédagogiques et de recherche, missions d'encadrement, d'évaluation et d'animation, projet de recherche et enfin mes publications classées par catégories.

Préambule

En résumé de ce document, je souhaite présenter mon parcours au travers des missions successives que j'ai menées et au regard de la construction et de la maturation du projet de recherche que je mène.

1. Parcours

Après avoir obtenu ma Maîtrise en Sciences Naturelles en 1994 de l'Université Tunis El Manar à la Faculté des Sciences de Tunis (FST), j'ai entamé mes travaux de recherche au Département de Géologie (FST) où j'ai étudié la Géologie Appliquée à l'Environnement en première année de DEA et rejoindre l'équipe de Ressources Minérales et Environnement en deuxième année de DEA.

J'étais initiée à la recherche par les deux Professeurs H. Bélayouni pour la géochimie organique et S. Abdeljaoued pour la sédimentologie au cours de la réalisation du mémoire de DEA que j'ai obtenu avec la mention Très Bien en 1997. Ce mémoire était le début de l'étude de la matière organique dans la sebkha de Moknine. C'est un système hypersalin très particulier car, il est un assemblage de microsystemes. Cette étude est approfondie par les travaux de ma thèse que j'ai commencés en 1998 sous la direction du Professeur H. Bélayouni et qui étaient focalisés sur la matière organique associée aux sédiments de surface et profond afin d'une reconstitution du système de Moknine. Ces travaux m'ont permis de réussir avec succès mon Doctorat en Géologie que j'ai obtenue en 2004 avec la mention très honorable.

En 2006 mon projet de recherche post doctoral était retenu et accordé par l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF), grâce auquel j'ai travaillé avec l'équipe de Chimie Bio-organique et Organique Physique sous la direction de C. Largeau et S. Derenne, les biomarqueurs dans les systèmes hypersalins. J'étais la première candidate à réussir à obtenir ce stage postdoctoral en Afrique du Nord.

En 2007 un deuxième stage avec la même équipe était subventionné par l'Institut Français de Coopération (IFC) afin d'analyser les biomarqueurs dans le système conjugué de Mahdia.

2. Évolution et maturité

Mes activités professionnelles ont débuté en 1992 en tant qu'enseignante au secondaire ensuite comme expert avec des organisations internationales (OSS et CAR/ASP) puis en qualité de chercheur avec l'Institut National de Recherche Scientifique de Tunis (INRST). En 2001 j'ai eu la chance de commencer ma carrière d'enseignant-chercheur après avoir été choisie comme assistante contractuelle à l'université de Tunis el Manar et être parmi le corps enseignant du département de Géologie de la Faculté des Sciences de Tunis. Ce contrat m'a permis d'assurer l'enseignement des travaux pratiques de la géochimie organique.

J'ai intégré le corps enseignant du département des Sciences de la terre à la Faculté des Sciences de Sfax suite au concours d'assistantat en 2005 et je suis promue au grade de Maître assistant après un concours interne en 2008.

En 2009, j'ai obtenu une permutation au Laboratoire de Géoressources du Centre de Recherche et des Technologies des eaux de Borj Cedria où j'y suis actuellement. Ce parcours était interrompu par une mise en disponibilité en 2011 pour des raisons familiales et ce durant cinq ans.

3. Présentation du projet de recherche

Le rapport des travaux de recherche présenté dans ce dossier est le bilan d'une série de travaux réalisés sur les systèmes endoréiques (sebkhas) qui s'inscrivent dans la continuité des travaux de la thèse et d'autres que j'ai développé au cours des missions d'encadrement sur les zones humides.

Ces travaux sont orientés préférentiellement sur la "géochimie organique des sebkhas", à différentes échelles spatiales et temporelles en premier lieu et sur les zones humides d'une façon générale en adoptant des techniques d'analyses plus performantes car les composants de la matière organique sont complexes et difficiles à appréhender.

Ce projet englobe à la fois, des recherches fondamentales sur la dynamique sédimentaire organique et détritique et des recherches appliquées, notamment à la gestion des évolutions de ces milieux et des risques de pollution en se basant sur une caractérisation des biomarqueurs.

4. Cadre des travaux

Du fait de la qualité de leur enregistrement et de leur rôle de support direct des associations végétales et des activités humaines, les sédiments constituent des archives naturelles

particulièrement adaptées aux études visant des reconstitutions paléo-environnementales, c'est ce que j'ai réalisé dans mes travaux de thèse et que j'ai développé ensuite dans mes travaux de recherche postdoctoral.

Les travaux que j'ai menés sur les archives sédimentaires des sebkhas, dans lesquels sont analysées, les sources de sédiments organiques et détritiques ont autorisé un examen de ces sédiments et leur répartition verticale et latérale. Cela m'a permis de dégager un modèle d'évolution de la sebkha de Moknine. Cependant, cette évolution était limitée dans le temps à l'échelle actuelle au dernier millénaire. Bien qu'aucun faciès organique ou détritique n'ait permis de diagnostiquer l'histoire de ces systèmes au cours de l'Holocène, une hypothèse probable est que les systèmes du Sahel de la Tunisie Moknine, Gotaia et Eliane sont des systèmes continentaux depuis le Pléistocène.

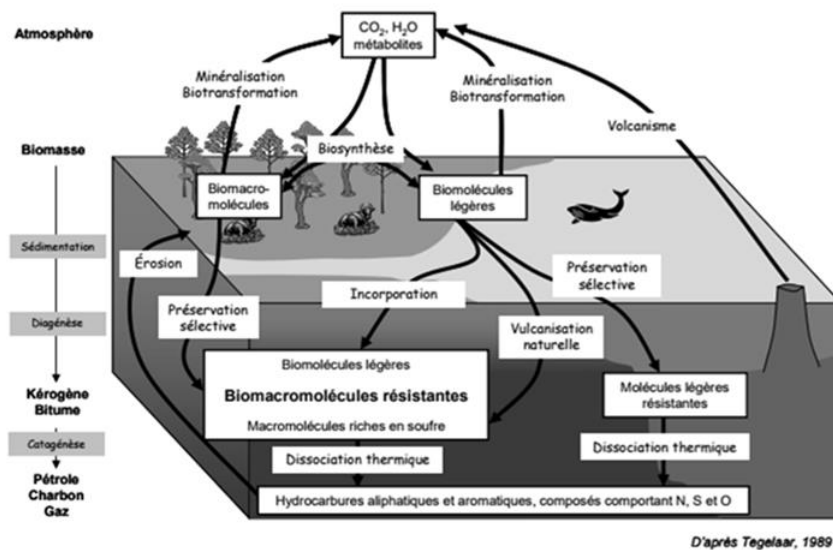


Figure1 . Evolution de la matière organique au cours des cycles biologique et géologique du carbone (d'aprèsTegelaar 1989 in Jeanneau 2007).

La fraction organique analysée dans les différents systèmes de mes travaux de recherche n'est qu'un assemblage de deux productions. Dans un bassin lacustre, elle rassemble une production endogène correspondant à la matière organique naturelle (MON) produite à l'intérieur du bassin ; et une production allogène provenant du bassin-versant par le biais de l'érosion (Fig. 1). Cette fraction organique est un mélange de composés essentiellement formés par du carbone, de l'hydrogène et d'autres éléments O, N et le S.

Au cours de mes travaux de thèse j'ai étudié la matière organique associée aux sédiments de la sebkha de Moknine dans le but de la caractériser et décrypter cet assemblage de fraction biogène et terrigène. La MON était étudiée par différentes techniques (pyrolyse rock eval, chromatographie en phase gazeuse et coulométrie) qui fournissent d'une façon rapide, des informations sur le contenu organique des sédiments, la nature, la sources et l'état de maturation de celle-ci.

Dans ces travaux, je me suis intéressée en partie aux lipides. Ce sont les composés organiques les plus étudiés comparés aux composés humiques, humine et kérogène. Ces lipides ou hydrocarbures sont dits, des constituants organiques sédimentaires d'origine autochtone, lorsqu'ils dérivent d'organismes lacustres, soit directement, soit après être marqués par quelques transformations diagénétiques durant leur sédimentation. Ils peuvent être aussi allochtone, provenant du bassin versant par érosion, qu'ils soient dégradés par des micro-organismes des sols, voire même provenant du remaniement d'anciens sédiments érodés sur le bassin (Cranwell, 1982 ; Di-Giovanni et al., 2002 ; Graz et al., 2010, Pu et al, 2020). Les lipides peuvent être libres ou liés et sont considérés comme des indicateurs d'origine d'après leur structure, leur abondance relative ou leur composition isotopique (Arts et al., 2009, Alfonso et al., 2015, Arbi et al., 2018, Carizo et al., 2019 ; Baudin, 2020). Ils sont moins sensibles à la dégradation microbienne que d'autres composants de la matière organique (Meyers et Ishiwatari, 1993 ; Meyers et Teranes, 2002). Cependant, dès leur intégration à la colonne d'eau, ils peuvent être soumis à des phénomènes de diagenèse conduisant à la perte de nombreux composés surtout à chaînes courtes et dégradés. La stabilité des lipides est variable selon la famille considérée, les lipides liés présentant une plus grande stabilité que les lipides libres (Cranwell, 1981). La transformation des lipides d'origine biologique ou "biolipides" conduit à la formation de "géolipides" (Eglinton, 1969).

Le type et la concentration des lipides varient en fonction de la fraction granulométrique concernée. Ainsi, une décroissance de la taille des particules minérales est censée s'accompagner d'une perte en variété et concentration, s'expliquant par une dégradation microbienne plus poussée résultant d'un temps de sédimentation plus long des particules fines (Meyers et Ishiwatari, 1993). Cependant, les argiles supportent relativement plus de n-alcanes et d'acides gras, du fait de leurs fortes capacités d'adsorption (Meyers et Ishiwatari, 1993). Certains lipides sont résistants à long terme à la dégradation, comme en témoigne par exemple l'existence de gisements pétroliers dont

la maturation s'effectue selon une échelle de temps géologique, ou la présence de biomarqueurs dans des sédiments paléozoïques (Armstroff et al., 2006 ; Romero-Sarmiento et al., 2011).

5. Problématique et objectifs

Les reconstitutions environnementales au moyen des biomarqueurs est jusqu'à présent restreinte à un témoignage de la participation des végétaux supérieurs à la matière organique sédimentaire. Cependant, la diversité de ces composés dans les échantillons géologiques récents suggère la possibilité d'établir un lien plus intime entre la molécule isolée du sédiment et l'organisme dont elle est issue. Toutefois, il est resté difficile de définir des indicateurs précis de leurs sources, des conditions environnementales, ou des processus dont ils témoignent.

Serait-il possible de répondre à cette question à travers l'étude des biomarqueurs dans des matrices qui dérivent de deux zones humides d'hydrodynamisme différents (les systèmes endoréiques du Sahel (Moknine-Mahdia) et les embouchures du golfe de Tunis) et de trouver des indicateurs univoques afin de retracer l'histoire ou le « paléoenvironnement » ainsi que le lien entre un géolipide et sa source (biolipide).

Pour y répondre, ma démarche était d'extraire la MO dans des matrices différentes de zones humides et d'isoler les composés organiques qui contiennent suffisamment d'informations pour être reliées à un taxon restreint de précurseurs biologiques et de retracer l'histoire à travers leur origine. Parmi ces biomarqueurs, mes travaux postérieurs avec l'équipe de Chimie Bio-organique et Organique Physique ont été appuyés sur les n-alcanes en premier lieu, les hopnaes, les stéranes, les tricycliques terpanes et les alkylbenzènes en second lieu dans des systèmes évaporatoires. L'objectif de ces travaux est de suivre les distributions des hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments récents, tester la façon dont les lipides sont conservés et améliorer la compréhension des sources, du transport, de la préservation des biomarqueurs et des mécanismes de transformations dans les zones humides ainsi que l'implication pour toutes les reconstructions paléo-environnementales qui emploient des hydrocarbures de marqueurs aliphatiques.

Le deuxième objectif de mes travaux était de contempler l'interaction de la matière organique naturelle et les polluants organiques dans les zones humides qui prennent une place centrale dans la reconstitution paléogéographique et environnementale des côtes de la méditerranée en Tunisie. La convention de Ramsar (traité international du 2 février 1971) fait preuve de l'intérêt de ces zones et leur valeur économique, culturelle et scientifique et leurs dépôts sédimentaire représentent

une cible de choix pour l'étude des biomarqueurs lipidiques d'origine naturelle ou indicateurs de la pollution.

Les archives sédimentaires sont affectées par les composantes naturelles (climat, végétation, relief et lithologie) des processus d'érosion, transport et sédimentation. Néanmoins, une autre composante s'ajoute ; c'est l'anthropisation. Les activités humaines intenses suite à l'industrialisation ont singularisé une époque géologique de l'Holocène par l'impact prégnant de celle-ci sur les processus géologiques d'où l'apparition de l'Anthropocène. L'Anthropocène nouvelle époque géologique de l'Holocène est validée par la commission internationale de stratigraphie (ICS) qui considère son début vers 1950. Au cours de cette nouvelle époque géologique, les activités anthropiques ont progressivement exercé une influence croissante sur l'environnement qui initialement n'était dominé que par des facteurs climatiques naturels. Celle-ci s'est fortement renforcée depuis les révolutions agricole et industrielle de ces derniers siècles. Aujourd'hui, la planète est profondément transformée et très largement influencée par les activités humaines (Fig. 2).

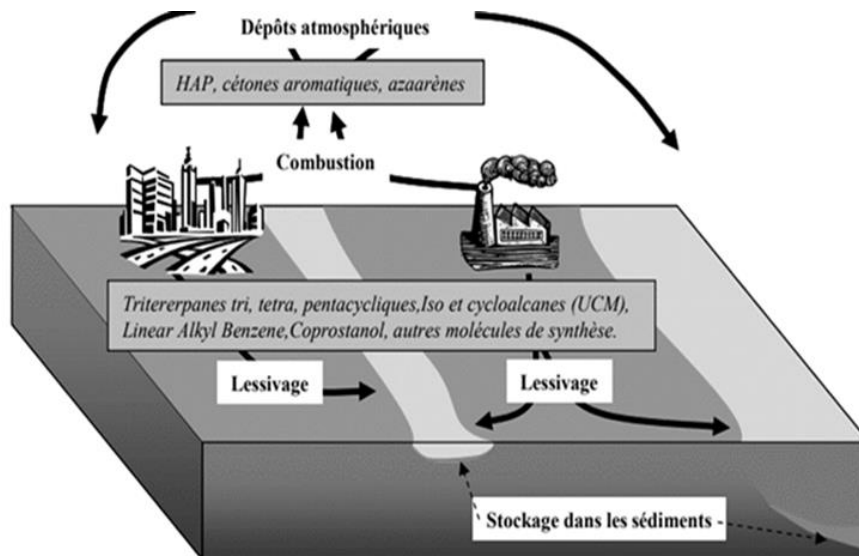


Figure 2. Impact de l'anthropisation du cycle de carbone sur les enveloppes superficielles (D'après Jeanneau 2007).

Les sédiments des zones humides se prêtent particulièrement bien à l'étude de cette évolution ainsi que le milieu environnant.

6. Plan de la synthèse

1. Dans ce mémoire j'ai abordé deux thèmes sur les biomarqueurs en tenant compte de mes activités scientifiques et des objectifs des projets réalisés. Dans le premier thème, il s'agit des biomarqueurs comme outils de reconstitution paléo-environnementale. Ce dernier est subdivisé en deux sections complémentaires (archive sédimentaire et biomarqueurs indicateurs pour retracer l'histoire). Le deuxième thème abordera les biomarqueurs comme traceurs de la pollution et de l'anthropisation (Intercation matière organique naturelle et polluants organiques persistants) et sera présenté dans la troisième section.

La synthèse de ma démarche de recherche et les principaux résultats acquis en matière de géochimie organique environnementale des zones humides seront articulés comme suit :

- Première section s'articule sur les travaux qui ont porté sur le proxy sédimentaire afin de caractériser la matrice et les faciès qui rentrent dans sa constitution minérale et organique. Dans cette partie j'aborderai l'archive sédimentaire dans les sebkhas et aux embouchures des oueds. Pour retracer l'histoire du système, les phénomènes qu'un sédiment a pu subir, le régime des apports, mettre en relation le faciès minéral et organique, tirer un modèle d'évolution pour les bassins évaporatoires de la zone Moknine-Mahdia et comparer les systèmes de cette zone aux autres sebkhas de la Tunisie pour tirer des conclusions sur la datation des dépôts et le climat de la zone d'étude.
- Deuxième section concerne les biomarqueurs et leur application en géologie pour une reconstitution paléoenvironnementale à partir des conclusions sur l'origine, les processus de transformation et l'évolution de la matière organique. En premier lieu seront relatés les n-alcanes et leurs apports en informations sur l'activité biologique passée et les processus hydrologiques enregistrés. Ensuite, les hopanes qui à travers leur configuration () permettront de livrer des indications sur le stade diagénétique et l'évolution de la MO. Subséquemment, seront présentés les stéranes qui avec leur grande variété de structures, sont les biomarqueurs, les plus appréciés, pour l'étude des environnements de dépôt. Enfin, les tricycliques terpanes qui sont plus résistants à l'altération bactérienne et de bons indicateurs d'origine algale ou bactérienne.
- Troisième section contempera l'étude menée sur les alkylbenzènes dans la sebkha de Moknine et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) suivis dans les deltas du

golfe de Tunis afin de suivre l'anthropisation dans ces zones humides. Les alkylbenzènes, très peu étudiés, très peu connus et généralement attribués à une anthropisation. Les biomarqueurs HAP sont considérés comme polluants organiques dont 16 HAP sont pris pour des polluants organiques persistants. Ces derniers sont considérés ainsi, car ils vérifient quatre grandes propriétés(i) toxicité : l'exposition à ces substances peut avoir des effets nocifs ; (ii) persistance : la dégradation des POPs est lente dans les différents milieux ; (iii) transport longue-distance : des concentrations non négligeables de ces polluants se retrouvent très loin de leurs sources d'émissions ; et (iv) bioaccumulation : les POPs ont tendance à s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire.

Enfin, je donnerai des éléments d'activités en phase d'exécution et quelques pistes de projet de recherche pour l'avenir.

Thème 1 : les biomarqueurs outil de reconstitution des conditions de dépôt

I- Archives sédimentaires

Zones humides et Convention Ramsar

Il est à noter que les zones humides sont les seuls milieux à faire l'objet d'une convention internationale, la convention de Ramsar. Elle est un traité intergouvernemental adopté le 02 Février 1971 dans la ville iranienne de RAMSAR, sur les bords de la mer Caspienne et entré en vigueur en 1975 (en Tunisie :24 mars 1981). Il s'agit du premier traité intergouvernemental mondial moderne sur la conservation et l'utilisation rationnelle des ressources naturelles (F.A.O ,1971). Elle définit les zones humides comme : « *des étendues de marais, de fagnes, de tourbières ou d'eaux naturelles ou artificielles, permanentes ou temporaires, où l'eau est stagnante ou courante, douce, saumâtre ou salée, y compris des étendues d'eau marine dont la profondeur à marée basse n'excède pas six mètres* ».

I.1- Les sebkhas

1. Notion de sebkha

Mon premier travail sur les sebkhas a débuté en 1996 sur la sebkha de Moknine dans le cadre de mes travaux du diplôme des études approfondies et a été développé ensuite dans mes travaux de thèse et mon travail postdoctoral.

Une sebkha est ce que c'est un bassin fermé rempli d'eau salée, est ce que c'est une zone humide momentanément inondée ou bien c'est la mer qui a laissé ses traces sur le continent ?

Je vais commencer par définir le terme de sebkha selon les pays et ensuite la mettre dans le cadre de mes travaux.

Une sebkha est une dépression temporairement occupée par un lac, en général salé et où se déposent des évaporites. Les eaux proviennent du ruissellement, mais aussi des nappes phréatiques (Foucault et Raoult, 2001). Plusieurs appellations à ce type d'environnement hypersalin évaporatoire ou évaporitique : sebkha, garâa (Afrique du Nord), kewir (Iran), playa, salar ou salina (Amérique) et

takyr (Asie centrale). En Europe on note la présence d'environnements équivalents à la sebkha tel la mine de sel au nord-ouest de Mulhouse (Moussa, 2000).

Les sebkhas sont considérées comme les plus grandes zones humides du bassin méditerranéen dont les plus importantes se trouvent en Afrique du Nord (Grosse, 1969 ; Sassi, 1969, Perthuisot, 1975, 1977). La pluie torrentielle subite suivie par un ruissellement rapide dans les paysages quasi désertiques entraîne parfois la formation de vastes étendues d'eau dans des dépressions continentales (Perthuisot, 1977). L'évaporation étant huit fois supérieure aux précipitations, l'eau ne reste jamais très longtemps, et il est fréquent que ces systèmes s'assèchent complètement entre les orages, qui ne se produisent qu'une fois par an (Grosse, 1969 ; Sassi, 1969, Perthuisot, 1975, 1977 ; Busson et Perthuisot, 1977 ; Chairi, 2005).

Le littoral tunisien comporte plusieurs environnements hypersalins de tailles et de caractéristiques physiques et écologiques variées (Sassi, 1969, Perthuisot, 1975, Mansouri, 1979 ; Carbonel et Pujos, 1982 ; Lachenal, 1989 ; Chairi, 2005, Lakhadar et al., 2006 ; Gargouri ben Ayed et al., 2007 ; Zaara-Ben Mosbah et al., 2010 ; Zaibi et al., 2011, Chairi et Abdeljaoued, 2019). L'étude de ces environnements hypersalins a commencé fin 1960 sur les systèmes évaporitiques du Cap Bon et du Sud-Est tunisien (Sassi, 1969 ; Perthuisot, 1975, Busson et Perthuisot, 1977). Les actions sur les systèmes du Sahel ont débuté avec les travaux de Kamoun (1981) sur la sebkha de Moknine.

2. Formation des sebkhas du Sahel

Les sebkhas objets de mes travaux se localisent dans le Sahel méridional (Fig.I.1) qui est formé par une alternance de collines et de plaines (Kamoun, 1981). Les altitudes sont partout faibles et ne dépassent pas 180m. Parmi les ensembles de collines, dont les plus imposants sont ceux des Zéramedine-Beni Hassen et de Boumerdès-El Jem. Dans les plaines les plus étendues de Ksour Essef Mahdia et de Moknine, les altitudes sont plus faibles et les secteurs déprimés de ces unités topographiques sont occupés par des sebkhas dont les fonds sont en dessous du niveau de la mer (Fig.I.1) : -9m à sebkha Moknine et -4m à sebkha Gotaia à l'Ouest de Mahdia (Bedir et Zargouni, 1986, Chairi, 2005, Brahim, 2015, Chairi et Abdeljaoued, 2019).

Les pentes sont douces sur les versants des collines, faibles ou nulles dans les plaines. Les accidents tectoniques sont à l'origine de ces écosystèmes lagunaires et dépressions endoréiques. En effet, les bassins losangiques formés au Tyrrhénien, sont la résultante de la réactivation des failles anciennes

bordières au graben de Mahdia en décrochements distensifs est-ouest et N160. L'affaissement plus important des failles permet l'installation des quatre sebkhas de Mahdia : Gotaïa, Eliane, Kassesse, Ben Rayad (Amari et Bédir, 1989).

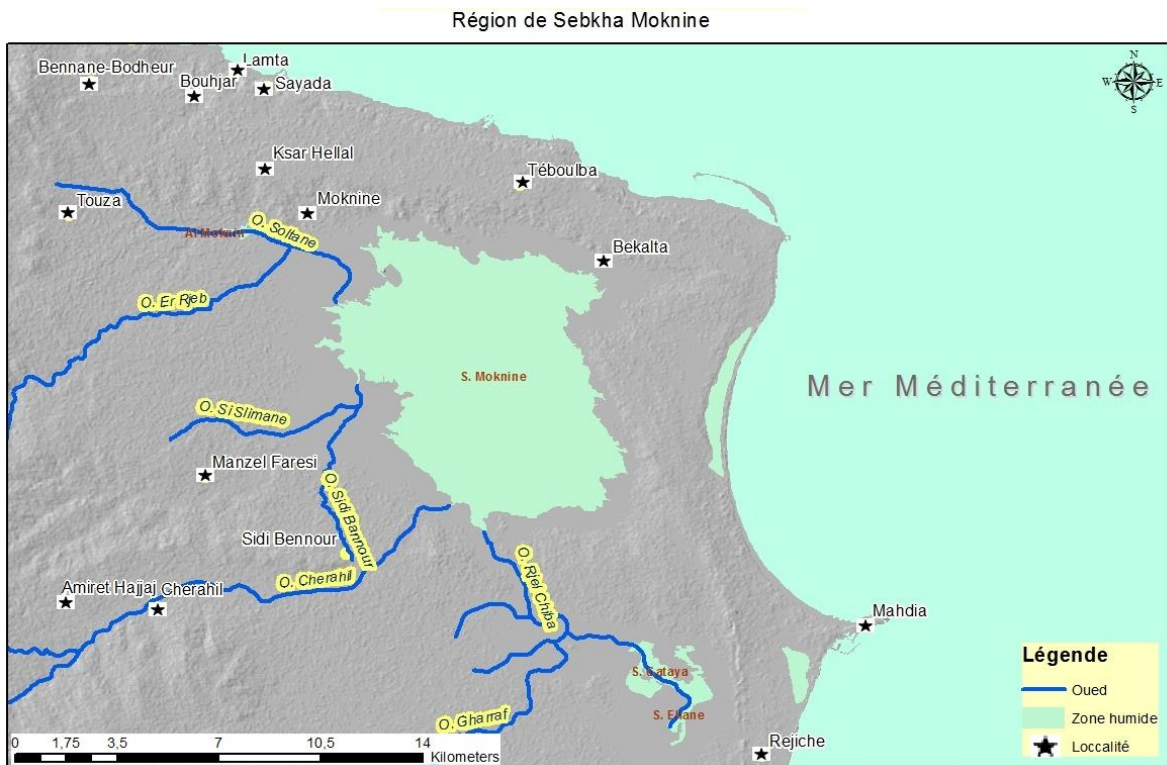


Figure I.1. Site d'étude : les sebkhas de la zone Moknine-Mahdia (Moknine, Gotaïa et Eliane).
(Extrait de la carte topographique Moknine 1/250 000).

3. Géographie et Géologie de la zone Moknine-Mahdia

La région du Sahel en Tunisie centrale est soumise à un climat méditerranéen littoral de type aride à semi-aride, caractérisé par des étés chauds et secs et des hivers doux et humides. La pluviométrie moyenne annuelle de 300 millimètres est soumise à deux types d'actions climatiques opposés : le climat méditerranéen tempéré sur les côtes est et le climat aride sec à l'Ouest.

Les zones du Centre et du Sud des gouvernorats de Monastir et Mahdia sont soumises à l'effet des vents dominants soufflant du Nord-Est et de l'Est couramment appelés « Chergui ». Les vents du Sud et de l'Ouest sont beaucoup moins fréquents et sont souvent chauds et secs marquant la saison estivale et entraînant une hausse considérable des températures pouvant dépasser 40°C.

La géologie de Moknine est caractérisée par des formations variées allant du miocène au quaternaire récent (Kamoun, 1981) générant différents types de milieux (Fig.I.2). A Mahdia, la

géologie est caractérisée par des dépôts de couches épaisses datant du quaternaire (Paskoff et Sanlaville, 1976, 1980, 1983) qui ont subi une série de plis anticlinaux et synclinaux.

Les sols sont variés et surtout à potentiel agronomique indéniable. Il s'agit de sols à caractère léger dans leur majorité, drainant, favorables presque à tout type de culture et s'apprêtent bien à l'aménagement.

La géomorphologie de la région est marquée par une diversité de paysages morphologiques (continent, du littoral, des côtes, des sebkhas) (Fig. I.3). Les Sebkhas collectent les eaux de ruissellement par écoulement endoréique. Cet écoulement est au moyen des oueds à caractère sec à cause d'un déficit hydrique énorme d'environ $2 \text{ Mm}^3 / \text{an}$, traduit par un écart étendu entre l'évaporation et les apports pluviométriques. Les eaux dérivant des zones à l'ouest sont partiellement accumulées dans ces dépressions. Le reste est infiltré pour alimenter les nombreuses nappes souterraines qui sont à l'origine du développement d'une agriculture irriguée. Les réserves hydrogéologiques sont peu renouvelables et le niveau piézométrique a connu un abaissement important.

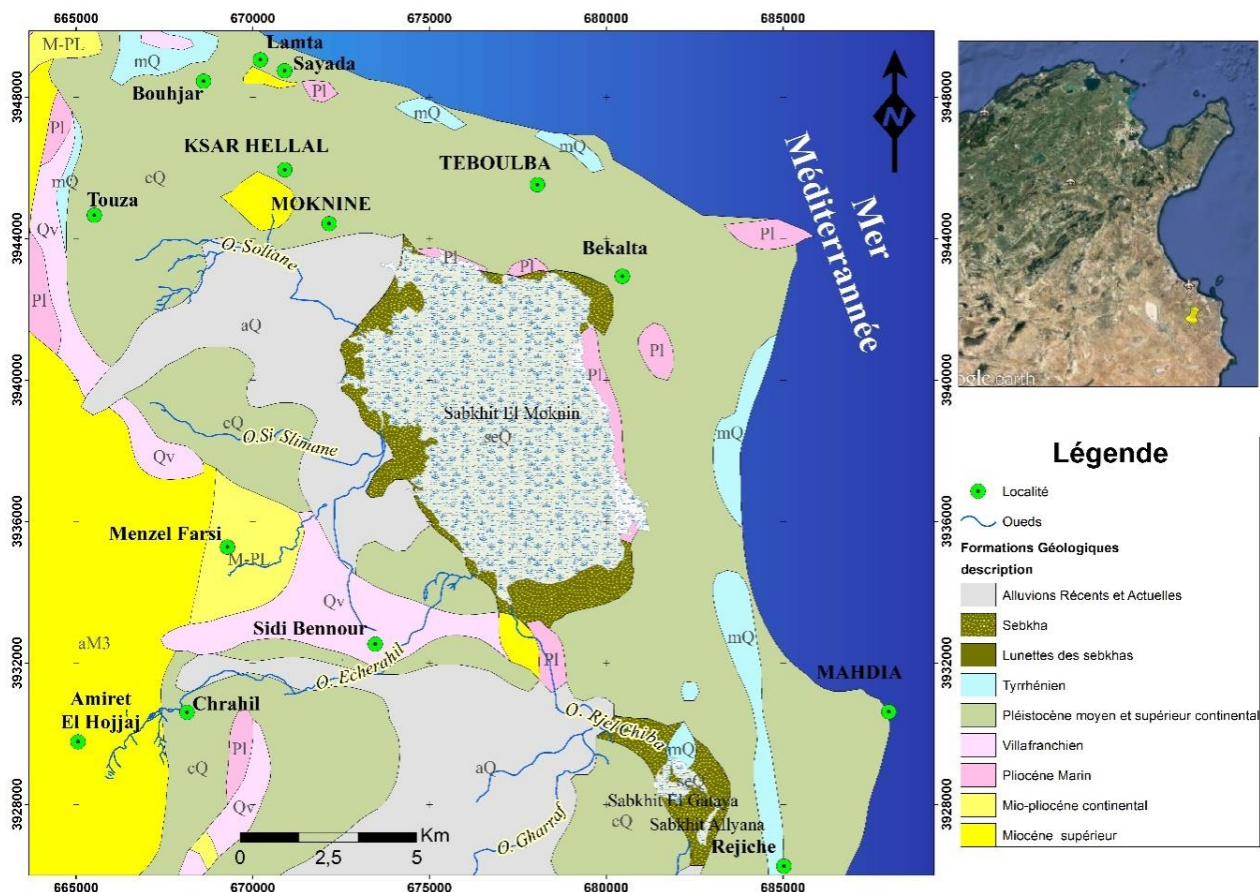


Figure I.2. Carte de la géologie de la zone Moknine-Mahdia
(Extrait de la carte géologique de la Tunisie 1/500000 d'après Ben Haj Ali et al., 1985)

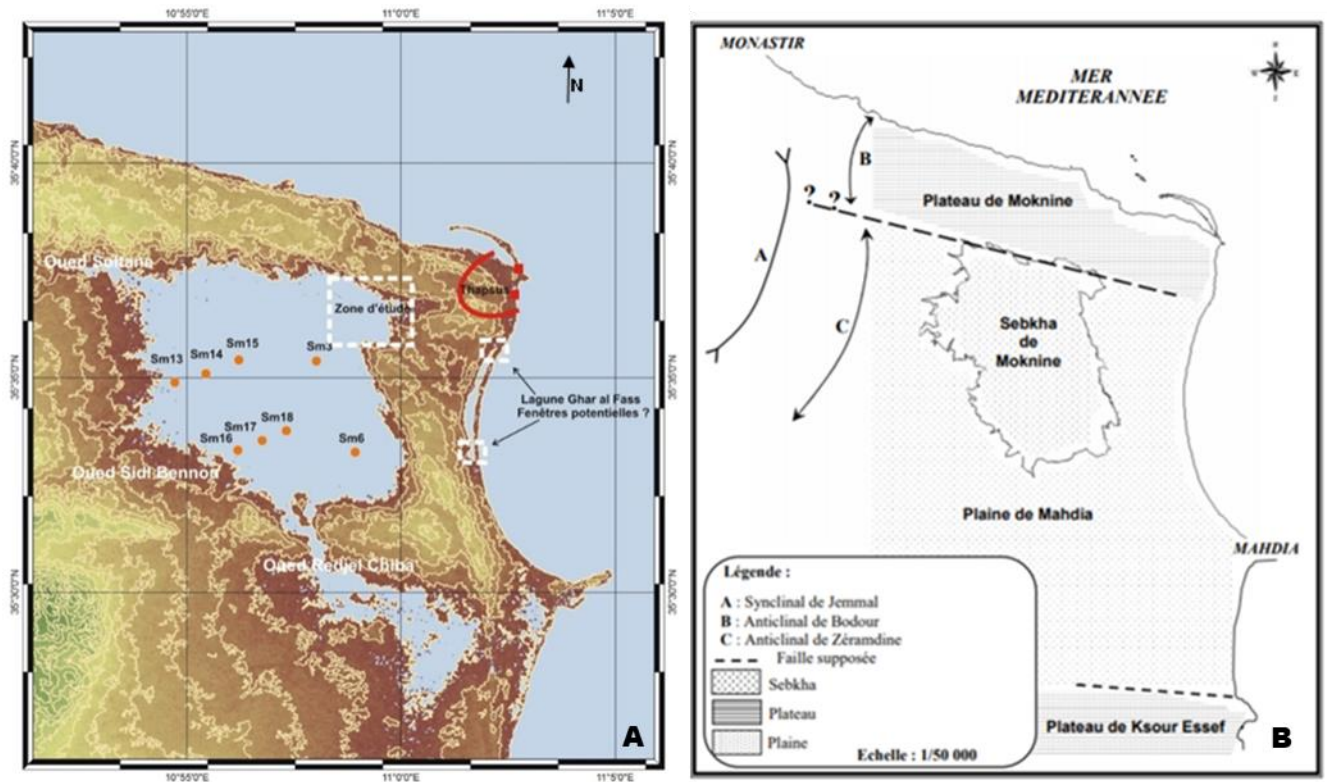


Figure I.3. (A) Carte de la géomorphologie de la zone Moknine-Mahdia (Chairi, 2009) et (B) Schéma sutructural du Sahel de Moknine Mahdia (Kamoun, 1981).

La diversité de la géomorphologie offre un potentiel naturel et écologique de valeur à la région mais elle n'est pas épargnée à des problèmes environnementaux. Ainsi, l'érosion naturelle et anthropique des côtes, l'élévation du niveau de la mer, l'intrusion marine, la mobilité des dunes littorales, sont les principaux problèmes de cette région.

4. Étude des systèmes côtiers de la Tunisie

Deux articles ont été publiés dans des revues à comité de lecture afin de divulguer les principaux résultats du proxy sédimentaire dans les zones humides étudiées (Fig. I.4) ainsi que des communications orales et projets de recherche :

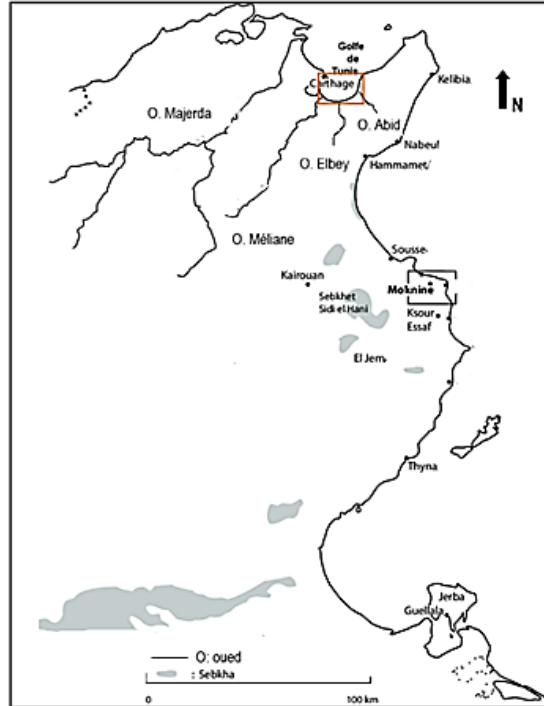


Figure I.4. Zones humides étudiées.

Chairi R. 2005. Etude du remplissage sédimentaire d'un système hypersalin de la Tunisie orientale au cours du quaternaire récent : la sebkha de Moknine. Quaternaire 16, (2), septembre 2005, 107-117

Chairi R., Abdeljaoued S., 2019. Etude de la géomorphologie dynamique des systèmes évaporatoires conjugués de Mahdia : Gotaia et Eliane. Tunisie orientale. Géomorphologie.

Chairi R., 2018. La sebkha de Moknine : sédimentologie et géochimie organique. Édition université européenne. Collection OMN.UNIV.EUROP. 184p

Chairi R. 2010. Organic and mineral sedimentary deposits in the evaporators' environments of the Sahel of Tunisia (Mahdia): the Baghdadi swamp and the conjugated sebkha of Gotaia and Eliane. 8th SwissGeoscience Meeting 2010 Fribourg.

Chairi R. 2009. Etude sédimentologique des environnements évaporatoires de Gotaia et Eliane. Mahdia. Congrès ASF. Rennes Octobre 2009 France.

Chairi R. 2004. Organic matter deposited in surface sediments from an evaporator system of oriental Tunisia: The MoknineSebkha. 1st international Congrès GREMDA Mars 2004 Egypt.

Chairi R. et Belayouni H. 2003. Etude de la dynamique des sédiments superficiels de la sebkha de Moknine. 3^{ème} Congrès International Environnement et Identité en Méditerranée : Pour une méditerranée durable. 10-13 décembre Hammamet Tunisie.

Chairi R. et Belayouni H. 2001. Résultats préliminaires de l'étude de la matière organique dans les sédiments récents de la sebkha de Moknine. 36^{ème} congrès de la CIESM. Monaco 24-28 septembre France

4.1. A la recherche d'un indice marin

La zone côtière de la Tunisie, la plus favorable, pour l'étude de la transgression holocène est la zone méridionale qui est restée relativement stable sans activités tectoniques significatives pendant au moins les 130 000 dernières années. On a voulu à travers les études en thèse et les travaux ultérieurs voir si nous pouvons trouver un indice marin décrivant l'évolution de la sebkha de Moknine et sa séparation de la Méditerranée.

Une question m'a toujours préoccupée :

La sebkha a-t-elle subi une transgression marine au cours de l'Holocène ? Ou bien depuis le Pléistocène la sebkha de Moknine appartient-elle à un système endoréique et n'a-t-elle connu que l'effet du continent ?

Afin de répondre à cette question, il a fallu aller sur le terrain, prélever des échantillons pour les étudier au laboratoire. Plusieurs immersions sur terrain ont été opérées et que je vais décrire dans le paragraphe immersion et échantillonnage.

4.2. Immersions sur le terrain et échantillonnages

Les missions dans les zones d'étude ont été réalisées à différentes périodes (1996-2007) dans les sebkhas du Sahel et en 2017 dans les zones humides du golfe de Tunis.

La première immersion sur le terrain était effectuée en septembre 1996 dans la zone orientale de la sebkha de Moknine car c'est la zone la plus proche de la mer. En effet, 4km sépare cette zone de la Méditerranée. Pour ce faire, je suis partie en équipe composée uniquement de huit étudiants en DEA et en thèse ! D'autres missions ont été réalisées en août 1997 avec les professeurs Belayouni H. et Abdeljaoued S., en 1999 avec mes amis de l'unité de pédologie et géochimie organique, en 2007 avec l'association de Mahdia et des membres de ma famille et en 2017 avec mes étudiantes.

La première mission était la plus mémorable car c'était ma première aventure dans la plus mystérieuse des sebkhas de la Tunisie, entre joie et peur nous avons passé des moments agréables avec les habitants tout autour de la sebkha qui avaient un espoir que cette sebkha devient une zone propre.

L'échantillonnage des sédiments en profondeur n'était pas facile à concevoir. Afin de réaliser des profils sédimentaires il y avait deux choix soit exécuter un profil sur terrain comme les pédologues ou bien prélever des carottes que j'ai préféré à réaliser. En absence de carottier et de budget pour réaliser des carottes profondes, j'ai confectionné un système de manchette par un forgeron pour faire un carottier manuel qui était composé d'un système de manchette, un tube en PVC (2m de longueur et de $\varnothing = 75\text{mm}$), un bouchon et un marteau.

Au cours de ces missions et grâce à ce carottier manuel j'ai exécuté 19 carottes dans la sebkha de Moknine, 4 carottes dans le système conjugué de Mahdia, deux dans les oueds de Rejel Chiba et Chibat et 5 carottes dans les embouchures du golfe de Tunis. Des sédiments de surface sont également collectés dans des sacs et des barquettes en aluminium préalablement placés au four à 240°C pendant 8h. Ces derniers sont transportés dans des glacières au laboratoire. Les sédiments récoltés sont stockés en chambre froide ensuite maintenus au congélateur jusqu'à analyse. Au laboratoire, les sédiments sont prélevés par séquences de dépôt distinctes par leurs faciès, couleur et présence de débris de faune ou de flore. Les figures illustrant les points de prélèvement seront présentées dans les paragraphes qui suivent.

4.3. Le proxy sédimentaire, techniques d'analyse

Dans les travaux que je vous présente, les analyses sédimentologiques ont été effectuées sur les sédiments de profondeur et de surface dont l'objectif de bien caractériser les faciès des dépôts récents aussi bien la fraction fine que la fraction grossière. Les subdivisions de la fraction sableuse sont obtenues par tamisage à sec dans les travaux de thèse et par granulométrie laser dans ma recherche postdoctorale et dans les projets de recherche à l'égard d'encadrement. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont exprimés sous forme de courbes cumulatives semi-logarithmique (Rivière, 1977) permettant le calcul des indices granulométriques (M_z , S_{ki} et σ) et des paramètres (Folk et Ward, 1957 ; Rivière, 1977 et Chamley, 1988, 2000). Les analyses microgranulométriques ont été effectuées à l'aide d'un Sédigraph 5000D sur les échantillons riches en fraction fine ($> 40\%$) au cours de la thèse et par granulométrie laser dans les travaux postérieurs.

Les minéraux peuvent être soit d'origine détritique soit d'origine authigène, pour cela j'ai adopté des analyses pour les caractériser et estimer les taux dans les matrices des zones humides étudiées. Ainsi, les carbonates ont été déterminés par calcimétrie à l'aide d'un calcimètre de Bernard. Enfin, les phyllites et les minéraux non argileux sont déterminés par diffractométrie aux rayons X. Toutes

ces analyses ont été effectuées au laboratoire de Ressources Minérales et Environnement (RME) de la faculté des sciences de Tunis (FST) et au laboratoire de Géoressource du CERTE (Cedria Smartek).

Le faciès organique était analysé par pyrolyse Rock-Eval (RE.IV) au laboratoire de Géochimie Organique de la FST (Univ. Tunis el Manar) et sur un RE 6 au laboratoire de Géochimie Organique de l'ETAP. RE est une méthode conventionnelle en géoscience pétrolière, développée pour évaluer le potentiel d'hydrocarbures de roches sédimentaires (Espitalié et al., 1977, 1985a, 1985b, Lafargue et al., 1998, Behar et al., 2001) a été de plus en plus utilisée pour étudier la composition organique des sols et des sédiments (Di-Giovanni et al., 1998 ; Disnar et al., 2003, Sebag et al., 2006, Chairi et al., 2010, Sebag et al. 2018), les sédiments d'eau douce et salée modernes (Sanei et al., 2005, Chairi et al., 2010) et les sédiments marins côtiers modernes (Liebezeit et Wiesner, 1990 ; Marchand et al., 2008).

5. Origine et mise en place des sédiments de la sebkha de Moknine

Au niveau de cette synthèse, j'ai choisi 8 carottes (SM13, SM14, SM15, SM3, SM16, SM17, SM18 et SM6, Fig. I.5) bien réparties de l'Ouest vers l'Est et du Sud vers le Nord afin de présenter l'évolution dans le temps et dans l'espace du bassin évaporatoire de Moknine dans le récent (Chairi, 2005).

Le matériel de remplissage de la sebkha comprend toutes les subdivisions granulométriques allant des sables aux argiles montrant l'origine détritique de ce dernier. Les couches traversées dénotent toutes d'un dépôt effectué dans un environnement continental (lacustre). Les niveaux n'ont montré aucun indice faunistique ou lithologique permettant l'attribution d'un caractère de dépôt franchement marin.



Figure I.5. Localisation des carottes dans la sebkha Moknine (Chairi, 2005).

En effet, la présence d'une faune caractérisée essentiellement par des gastéropodes de milieu continental : *Rumina decollata*, *Helicellaidia*, *Eobaniavermiculata*, *Helicellavariabilis*, confirme et appuie, cette observation (Chairi, 2004). Par ailleurs, la dalle villafranchienne à l'Est forme une barrière séparant la sebkha de la mer et la protège de la dynamique marine (Chairi, 2004, 2005 et Chairi et Abdeljaoued, 2019).

Le mode de remplissage de la sebkha s'est effectué d'une manière concentrique (Fig.I.6). Le comblement est net dans les espaces les plus externes. Ce mode de remplissage centripète est dû à l'existence de plusieurs directions des apports détritiques. Il témoignerait également d'une physiographie particulière du bassin, constitué par un domaine central profond et un domaine

périphérique de moins en moins profond. Ceci est exprimé par la distribution zonée des matériaux détritiques de remplissage des sommets des carottes et des sédiments de surface. La croûte de sel existant dans les carottes les plus internes est un indice supplémentaire confirmant ce mode de remplissage centripète. Le niveau argileux basal reflète plutôt un épisode antérieur lorsque le bassin était recouvert en totalité d'eau et possédait une superficie plus grande.

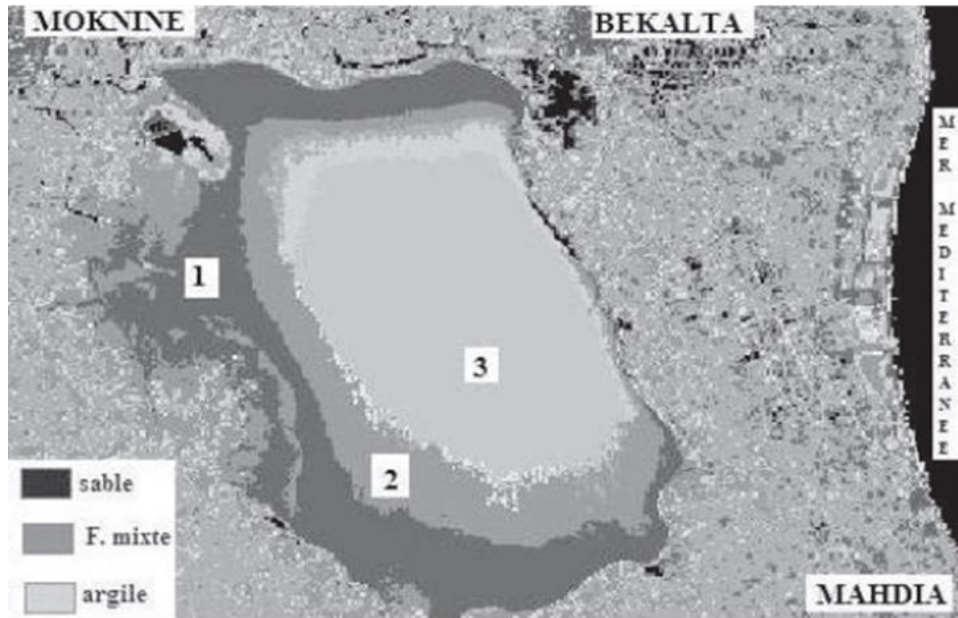


Figure I.6. Distribution latérale des faciès dans la sebkha Moknine (D'après Chairi 2004, 2005).

La distribution granocroissante des faciès indique la présence de dépôts de comblement dans une dépression continentale où l'énergie hydrodynamique a progressivement augmenté avec le temps. La distribution du quartz retrace cet aspect progradant et la présence de deux unités de dépôt. Son importance diminue avec la profondeur et l'évolution spatiale présente un gradient décroissant des teneurs en ce minéral vers la partie la plus interne. La sédimentation dans ce système est attribuée aux dépôts de courant se produisant par excès de charge. Elle montre une variation dans les dépôts de surface et de subsurface qui peut s'expliquer par : (i) une concentration des cours d'eau préférentiellement dans la partie occidentale, (ii) une variation dans la topographie de la bordure, (iii) et enfin, une variation dans le degré d'énergie des eaux.

5.1. *Faciès carbonaté*

La périphérie est caractérisée par des teneurs en CaCO_3 relativement faibles (4 à 17 %). Dans les sédiments à faciès mixte, les teneurs en carbonate ne dépassent pas 24 %. Vers le centre, elles

varient de 2 à 20 %. L'évolution verticale en CaCO_3 montre dans toutes les carottes prélevées une diminution en profondeur. Les valeurs généralement faibles dénotent une origine chimique par évaporation et/ou biogénique par décomposition des gastéropodes. Cependant, les taux relativement élevés indiquent l'existence d'un apport exogène. En effet, parmi les formations qui bordent la sebkha, une épaisse croûte calcaire à Hélicidés datée du Villafranchien (Paskoff et Sanlaville, 1983 et Amari et Bedir, 1989) et qui par érosion serait à l'origine d'un enrichissement de la sebkha en carbonates.

5.2. *Faciès organique*

Les richesses globales en carbone organique (CO) dans les sédiments d'une carotte, sont généralement en fonction de sa position dans la sebkha. A la périphérie, les carottes (SM13 et SM16) se distinguent par des niveaux pauvres en CO. Les teneurs restent en dessous de 0,5 %, alors qu'au centre, les carottes (SM3, SM6, SM15 et SM18) montrent une richesse relative avec des taux arrivant à 0,80 %. La couche argileuse profonde affiche une augmentation des teneurs en CO au passage des sables vers les argiles. Les valeurs de l'index d'hydrogène (IH) sont très faibles à la périphérie ($\text{IH} < 110 \text{ mg d'HCg/CO}$) et élevées vers le centre. Les premières correspondent à MO résiduelle et terrestre. Les quantités élevées ($\text{IH} > 110 \text{ d'HCg/COT}$) s'attribuent à une origine lacustre (Fig. I.7).

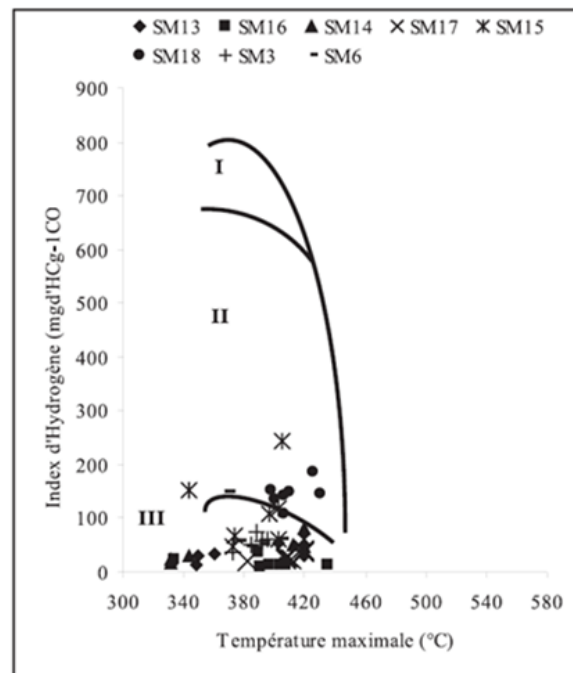


Figure I.7. Diagramme IH/Tmax.

(I: origine algale, II: Origine marine, III: origine terrestre, Chairi, 2005)

5.3. Evolution de la sebkha de Moknine

Le modèle de Moknine révèle des dépôts détritiques reflétant l'influence continentale, comme c'est le cas des sebkhas de Kelbia et Sijoumi (Khediri, 2006 ; Chouari, 2013). Toutefois la sebkha de Moknine est plus proche de la Méditerranée et une communication avec la mer a dû exister dans le passé. La passe semble avoir été située au Sud par l'intermédiaire des deux petites dépressions Eliane et Gotaia, sebkhas communiquant avec le système de Moknine par l'oued Rejel Chiba (Fig.I.5). Cependant aucun indice marin n'est signalé dans la colonne étudiée, qui puisse renseigner sur la période de l'isolement de la sebkha de la mer, comme c'est le cas des sebkhas côtières de Tunisie : Boujmal, Ariana, Bou Zid où les dépôts ont enregistré l'influence marine ainsi que la régression et la fermeture du bassin (Lakhder et al. 2006, Zaara-Ben Mosbah et al., 2010, Farhat et Ben Mammou, 2010). L'étude accomplie a permis la reconstitution de la sebkha en prenant en compte la variation du niveau d'eau dans le bassin et le déplacement du faciès fin et de MO associée (Fig.I.8). D'après, le mode de sédimentation calme, la rareté des averses et l'écoulement peu abondant durant l'année dans la région de Moknine (300 mm/an), la chronologie de la séquence sédimentaire du système est de l'ordre de 2000 ans.

Le modèle d'évolution peut être réparti sur trois intervalles : (t_0 , t_1 et t_2).

Au temps t_0 : La sebkha plus étendue vers l'Ouest est couverte d'eau et les dépôts sont de texture argileuse. Les apports organiques sont variés ; une part est livrée par le continent et une autre est produite dans la tranche d'eau épaisse. Le transport vertical de MO est effectué dans un corps d'eau stratifié à l'abri de l'oxygène. La stratification est due à la présence d'une eau sursalée et d'une eau douce. Le cheminement des apports organiques dans la tranche d'eau sursalée et anoxique s'effectue à la suite des arrivées successives d'eaux douces, provoquant une désaturation momentanée du milieu. Cette dilution est suivie immédiatement d'une reconcentration des sels afin de protéger de l'oxydation les particules organiques par reconstitution d'un nouveau système stratifié.

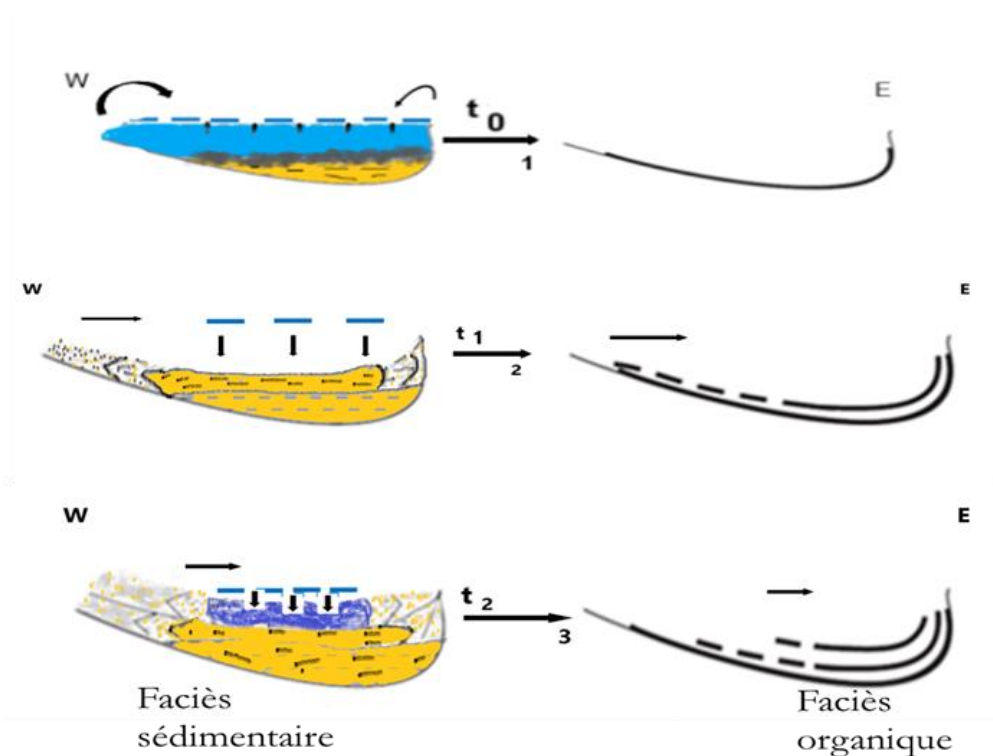


Figure 1.8. Modèle d'évolution du système évaporatoire de Moknine (Chairi, 2005).

Au temps t_1 : L'apport des sables par le réseau hydrographique très abondant dans la partie ouest s'accompagne par une migration du faciès organique vers la zone orientale. Ainsi, le phénomène décrit au temps t_0 sera restreint sur la zone d'accumulation d'eau et le milieu de dépôt des argiles.

Au temps t_2 : Seule la partie orientale est immergée. Elle est caractérisée par une accumulation de MO essentiellement détritique. Le stock organique est bien préservé dans un milieu à tendance anoxique. La tranche d'eau peu épaisse aujourd'hui ne permet pas une stratification des eaux. Cependant l'évaporation totale et l'édification d'une pellicule très épaisse d'halite en saison chaude soustrait MO d'une oxydation et favorise sa préservation.

6. Géomorphologie, dynamique et évolution des systèmes conjugués de Mahdia

L'étude de la géomorphologie dynamique des dépressions évaporatoires de Gotaia et Eliane était basée sur la sédimentologie, la minéralogie et la morphologie. La géomorphologie définira l'ensemble des unités morfo-structurales visibles dans les sebkhas afin de comprendre l'évolution récente de ces deux dépressions. La sédimentologie et la minéralogie délimiteront les zones de dépôts en fonction de la répartition granulométrique (sable, limons et argiles) et la nature des minéraux. Cette répartition tient compte à la fois de la nature des apports et du dynamisme du

milieu. Six profils sont étudiés (Fig.I.9), RCh dans oued Rejel Chiba, OC dans oued Chiba, G1 et G2 dans sebkha de Gotaia, et E1 et E2 dans la sebkha d’Eliane.

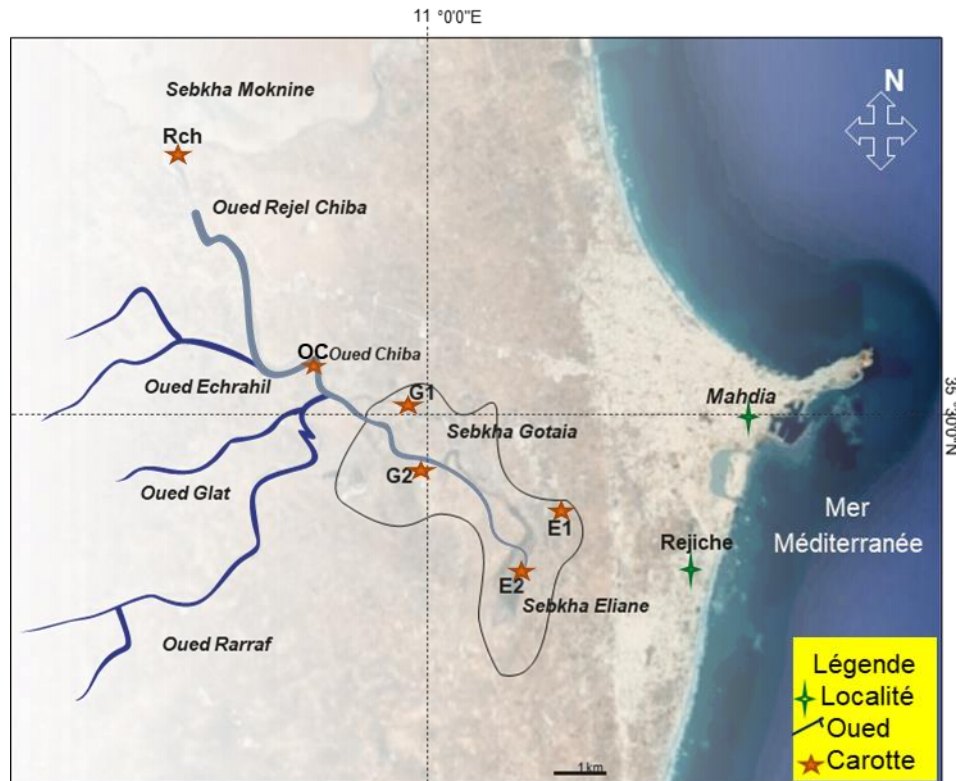


Figure I.9. Points d’échantillonnage dans les sebkhas de Mahdia (Chairi et Abdeljaoued ,2019). (Gotaia et Eliane) et les oueds (Rejelchiba et Chiba)

6.1. Distribution des sédiments dans le temps

La reconstruction paléogéographique des bassins d’Eliane et Gotaia à travers la répartition verticale des sédiments déposés montre la présence de séquences sédimentaires distinctes de la bordure vers le centre de ces systèmes (Chairi, 2009 ; Chairi et Abdeljaoued, 2019). Les dépôts à l’amont et en aval de l’oued Rejel Chiba (Rch) sont caractérisés par des sables fins au bord et une vase argileuse dans le lit de l’oued (Chairi, 2004). Le profil de la carotte (Rch) montre une répartition comparable à celles de la zone médiane de la sebkha de Moknine (Chairi, 2004, 2005) et la zone périphérique de la sebkha de Gotaia. La sebkha d’Eliane est caractérisée par une séquence argilo-sableuse à la périphérie et deux séquences au centre formées par un dépôt d’argile (50 cm) suivi par un dépôt granocroissant de même épaisseur, constitué d’un niveau argileux (20 cm) et d’un niveau sableux (30 cm). Les colonnes sédimentaires de la sebkha de Gotaia montrent les mêmes types de faciès granulométriques mais avec une distribution nette à travers le temps et l’espace. La bordure de la sebkha présente un remplissage de deux séquences. La première d’épaisseur environ 50 cm formée

par une argile-sableuse et la deuxième composée d'un niveau argileux et un niveau sableux rappelant la séquence basale au centre de la sebkha d'Eliane. Le centre est occupé par une colonne de deux séquences dont la distribution de taille des grains est inverse. La première de 20 cm d'épaisseur est granocroissante (A S) et la deuxième de 80 cm d'épaisseur est granodécroissante (AS A).

Les répartitions spatiale et temporelle rappellent la colonne sédimentaire de la sebkha de Moknine où des séquences granocroissante et granodécroissante se répartissent de la périphérie au centre de ce bassin (Chairi, 2005). Le niveau sableux à la base des carottes E2, G1 et G2 montre que le système à un temps t_0 était le siège de même type de dépôt constitué par des faciès sableux. L'enrichissement en fraction fine et le passage vers des sables-argileux, argile-sableuse et argiles expriment une phase d'envasement du système conjugué de Gotaia et Eliane. L'évolution des bassins dans le temps (t_1) est une période de comblement (Chairi, 2010, Chairi et Abdeljaoued, 2019).

6.2. Dynamique de l'environnement sédimentaire

La répartition spatiale des différents faciès est régie essentiellement par la dynamique des courants de transport. La répartition granulométrique des sédiments dans le profil est le reflet de la topographie et du degré local de l'énergie des courants d'eau. En effet, l'environnement bioclimatique de type semi-aride, conditionne fortement l'action des vents dominants, de direction nord ouest, dans l'alimentation de la couverture sédimentaire des sebkhas d'Eliane et Gotaia par des sédiments fins du bassin versant. Ce matériel allochtone est redistribué dans le milieu évaporatoire par la dynamique propre de ces systèmes. Le vecteur essentiel des apports est le ruissellement sur les formations avoisinantes dans la sebkha d'Eliane. Pendant la période sèche, l'ombilic de la sebkha s'assèche et le vent fait la déflation à partir du fond vers les bordures. A la périphérie du système Gotaia et dans oued Chiba, le faciès parabolique à dominance sableuse caractérise un milieu agité et indique une hétérogénéité de ces sables. Il correspond à des sédiments déposés par excès de charge et caractérise des sables triés au cours d'un transport dans un milieu à forte énergie (Chairi et Abdeljaoued, 2019).

A la périphérie de la sebkha d'Eliane, le faciès ultra parabolique indique que la fraction fine excédentaire de caractère hyperbolique correspond à des remaniements de sédiments très fins, suraccumulation, piégeage ou à des actions pédologiques. Les sédiments correspondent à des

suspensions uniformes au sens de Passega (1957), déposées par décantation en eaux calmes correspondant à des milieux limniques. Au centre de la sebkha d'Eliane et dans l'oued Rejel Chiba, le faciès logarithmique à sub-logarithmique, à dominance argileuse exprime un dépôt des sédiments par excès de charge lors de la diminution de la vitesse de transport. Le faciès hyperbolique à dominance silto argileuse au centre de la sebkha de Gotaia traduit des milieux calmes ou des zones protégées. Les sédiments sont déposés par décantation de «suspensions uniformes » dans un milieu calme où l'hydrodynamique est assez lente pour les remettre en suspension.

6.3. *Origine des sédiments*

Le quartz est le minéral le plus important (Fig.I.10). Ce dernier est charrié par les oueds à partir du bassin versant reflétant un détritisme. L'exoscopie révèle une forme émoussée luisante des grains de quartz, indiquant un transport par l'eau (Chairi, 2005, 2009, 2010). Dans la région du Sahel, les affleurements sont rares ce qui en rend difficile l'étude. Cependant les formations reconnues d'après les études de Kamoun (1981) et Amari et Bedir (1988) sont d'âge miocène et plio quaternaire et sont formées par des argiles, sable, argiles sableux et sables-argileux qui sont à l'origine des alluvions dans les dépressions du Sahel.

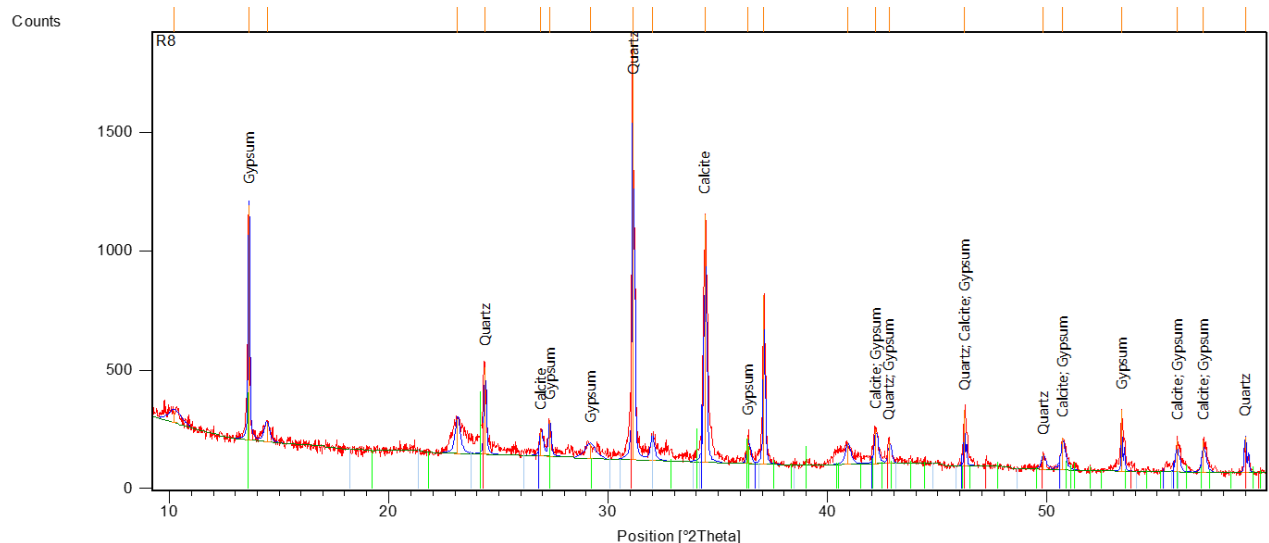


Figure I.10. Diffractogramme des RX des minéraux non argileux d'un sédiment brut (E1).
(Systèmes conjugués de Mahdia, Chairi,2010).

La calcite a une origine authigène par précipitation et (ou) à partir de la faune présente essentiellement sous forme de coquilles de gastéropodes terrestres (Fig.I.10,) et une origine

terrignène à partir des formations carbonatées du bassin versant des formations Réjiche et Douira (Kamoun, 1981).

Le gypse est un minéral authigène (Fig.I.10). Il prend naissance dans les sédiments des sebkhas de Gotaia et Eliane. Il est présent sous forme de cristaux lamellaires ou en roses de sable dans l'oued Rejel Chiba (Chairi, 2004 ; Chairi et Abdeljaoued, 2019). Ces cristaux sont d'origine diagenétique. Ils sont produits par précipitation suite à l'évaporation totale des eaux interstitielles remontées par capillarité. Ce phénomène est déjà remarqué dans la sebkha de Moknine (Chairi, 2005) et la sebkha de Sidi el Hani (Essefi et al., 2014) située à l'Ouest de la sebkha de Moknine. Elle est distante de 54 km de celle-ci et elle est issue du même accident tectonique (Amari et Bedir, 1988). Les eaux à l'embouchure de l'oued Rejel Chiba sont plus chargées en sel permettant le dépôt d'une couche d'halite à la surface (Chairi, 2004). Par ailleurs, la teneur en halite diminue de la surface vers le fond. Cette diminution peut être interprétée de deux manières : soit la concentration des eaux n'était pas suffisamment élevée pour alimenter une précipitation abondante d'halite lors du dépôt des sédiments, soit une dissolution ultérieure a fait baisser le taux de ce minéral. Les argilites sont d'origine détritique. Elles dérivent du bassin versant et se déposent par suspension gradée dans ces systèmes calmes.

7. Datation des dépôts des bassins évaporatoires étudiés

Les dépôts de l'Holocène, dans le Sud de la Tunisie, sont soit enfouis dans les sebkhas ou apparaissent de manière discontinue sur la frange côtière du golfe de Gabès, à la frontière tunisienne de la Libye et à travers le littoral entier de Djerba (Paskoff et Sanlaville, 1983 ; Jedoui et al., 1998 ; Lakhthar et al., 2006). Des études aussi menées à l'Est et dans le golfe de Tunis ont mis en évidence cette transgression holocène.

Au Sud-Est de la Tunisie, l'étude des éolianites par Frébourg et al. (2010) de la formation Sidi Salem dans la localité de Lella Mariem (Zarzis, golfe de Gabès) a montré que la couche de grains plus grossière qui coupait la crête éolienne de Sidi Salem était très probablement déposée dans des conditions subaquatiques, pendant un événement exceptionnel. En raison du manque de datation fiable, cet événement peut être soit une tempête exceptionnellement ou un tsunami si la période s'étend de 7 000 à 6 500 ans BP (Frébourg et al., 2010). Cependant, si l'âge s'étend de 8 000 à 7 600 ans BP, un mégatsunami est l'hypothèse la plus convaincante pour la couche de grains plus grossiers dans la formation Sidi Salem à Lella Meriem malgré le caractère exceptionnel de cet

événement. Ce dernier pourrait être lié au méga-tsunami déclenché par l'effondrement du Valle del Bove du volcan de l'Etna, en s'appuyant sur son âge et les données émanant de Pareschi et al. (2006). Dans ce cas, cette couche à haute énergie serait la première décrite : dépôt sous régional de cet événement. En raison de leur proximité spatiale avec le rivage, les éolianites peuvent enregistrer des phénomènes catastrophiques et représentent des archives précieuses pour les côtes. Les travaux menés par Zaara ben Mosbah et al. (2010) sur l'évolution biosédimentaire du dépôt quaternaire de la sebkha de l'Ariana, montrent que la sebkha de l'Ariana a subi deux épisodes un daté environ 200000 ans et correspondant au MIS 7 (Marine isotope stage 7) et un autre plus récent (8000 ans BP) daté holocène. Aucun dépôt pouvant être attribué au Tyrrhénien (MIS 5) n'a été reconnu dans la lagune et un hiatus sédimentaire important semble devoir être envisagé entre 190000 ans et 8000 ans BP expliqué par un niveau supérieur de la mer lors du MIS 5. Peut-être l'hypothèse du méga tsunami est-elle la réponse à cette lacune ? Cependant ce tsunami semble être local. En effet, des dépôts marins d'âge tyrrhénien existent au-dessus du niveau actuel sur le littoral de la péninsule du Cap Bon (Bonvallot et Paskoff, 1983 ; Chakroun et al., 2009) et au Sahel tunisien.

Le long de la côte tunisienne, les lignes de paléorivages contemporains à des altitudes différentes résultent de mouvements verticaux de différentes amplitudes (Bouaziz et al, 2003). En effet, les dépôts oolithiques à Strombes correspondant à l'unité carbonatée (équivalent à l'unité Réjiche) sont à des altitudes différentes : au Nord +7 à +10 m aux environs de Bizerte, +7 à +13 m au Cap Bon (golfe de Hammamet) (Paskoff et Sanlaville, 1983), et +13 à +32 m en marge du Sahel tunisien (Mahmoudi, 1988), +3 et +6 m au Sud (Jedoui et al., 2002). En Méditerranée, les paléoplages à Strombes, contemporaines de l'unité carbonatée Réjiche, sont datées sur des coraux par la méthode Th/U d'environ 125 ka, correspondent au Dernier Interglaciaire (MIS 5) (Hearty et al, 2007). En Méditerranée, leur altitude varie d'une région à une autre : +52 à +157 m sur les côtes de Calabre (Dumas et al., 2006), +100 m dans le bassin de Corinthe en Grèce. Cette altitude demeure cependant assez constante dans les régions sans mouvements verticaux importants : +4 à +5 m en Corse, où elles sont datées de 130 000 ans (Zibrowius, 1993), +5 à +7 m le long du littoral méridional de la péninsule de Sorrente en Italie, pour un âge de 120 000 ans et +1,5 à +5 m en Sardaigne. Ces données sont très comparables aux altitudes des plateformes coralliennes (environ +6 m) du dernier interglaciaire, retrouvées dans de nombreuses régions du monde réputées par leur stabilité tectonique (Chen et al., 2013). Tenant compte de l'altitude du cordon tyrrhénien et du méga

tsunami causé par la Valle del Bove de l'Etna, il semble que ce phénomène était plus prononcé dans les golfes de la Tunisie et que l'altitude des cordons tyrrhéniens a joué peut être un rôle d'obstacle dans le Sahel tunisien. Si cette hypothèse est incontestable, la sebkha de Moknine et les systèmes de Gotaia et Eliane seront considérés être des dépressions continentales depuis le Tyrrhénien, si non les dépôts holocènes sont plus profonds et des coupes dans des puits autour de ces bassins sont indispensables pour le prouver.

8. Climat des écosystèmes du Sahel

Les marges désertiques et les écosystèmes arides du Nord de l'Afrique sont des zones de transition hautement sensibles aux variations des paramètres climatiques et aux impacts anthropiques. Nous avons cherché à retracer le climat de la région du Pléistocène à l'Holocène à l'aide des travaux palynologiques menés en Tunisie orientale et méridionale et qui ont contribué à l'étude des rôles respectifs des facteurs anthropiques et climatiques dans les changements des écosystèmes semi-arides et arides. Les études palynologiques menées par Mahmoudi (1986) sur le Tyrrhénien en Tunisie orientale montrent que ces dépôts correspondent à un épisode climatique chaud et peu humide. Les stratifications obliques présentes dans les faciès éoliens indiquent que les vents dominants soufflaient du Nord vers le Sud. Ceci est prouvé par les études menées par Le Guern et Davaud (2005) sur les éolianites des faciès tyrrhéniens de la côte orientale tunisienne. Les auteurs montrent que les couches à *Strombus bubonius* dans les coupes étudiées indiquent que cette période tyrrhénienne, qui correspond à la période interglaciaire Riss Würm, était un épisode climatique chaud. Tous les dépôts éoliens observés sur la côte orientale tunisienne se sont donc déposés en période de réchauffement et de haut niveau marin, comme l'attestent les altitudes actuelles auxquelles affleurent les faciès subtidaux. Cette configuration interglaciaire et la présence importante de traces végétales fossiles amènent à penser que le climat devait être humide. Les précipitations météoriques pourraient donc être à l'origine de la réorganisation des orientations des particules.

Les études menées dans la plaine côtière de la Jeffara sur les dépôts de l'Holocène moyen et supérieur de la sebkha Boujmel (Sud Est tunisien) et celles sur les Rammadiyat de sebkha Halk el Menjel (Jaouedi et al., 2015) évoquent un paysage ouvert à caractère steppique, marqué par l'aridité et un apport anthropique intentionnel d'essences végétales sur le site, en particulier les Poacées sauvages.

D'après Essefi et al. (2014), l'archive sédimentaire de la sebkha Sidi el Hani montre le passage d'un climat humide vers 7 000 ans BP à un climat aride vers 5 000 ans BP. Le remplissage sédimentaire des bassins du Sahel : Moknine, Gotaia et Eliane sur 1 ka concorde bien avec un climat semi-aride. Les Sebkhas Moknine, Gotaia et Eliane sont des plans d'eau continentale, ne recevant que les eaux pluviales. Nous n'avons aucun indice de quelle manière le régime hydrologique de ces sebkhas a évolué durant le Pléistocène supérieur et l'Holocène. Cependant un contexte d'aridification climatique permet de comprendre la genèse de la lunette qui accompagne aujourd'hui les bordures de la sebkha d'Eliane. En fait, la formation de cette lunette aurait été favorisée par l'exposition prolongée et répétée de la surface de la sebkha à la déflation éolienne sous un climat à saison sèche assez longue. L'existence de cette lunette sur la bordure sud est due au vent dominant du nord-ouest à qui on doit la formation des lunettes qui occupent souvent les bordures sud-est des sebkhas continentales en Tunisie.

I.2. Les embouchures du golfe de Tunis

De par sa position charnière entre les bassins occidental et oriental de la Méditerranée, le golfe de Tunis occupe une place majeure, non seulement en ce qui concerne l'écosystème marin du nord de la Tunisie, mais, aussi, et surtout, en ce qui concerne l'ensemble de la Méditerranée. Les données bibliographiques traitant de façon spécifique la zone du golfe de Tunis sont peu nombreuses et relativement anciennes. Les données portant sur la baie de Tunis sont beaucoup plus nombreuses souvent réactualisées mais elles restent, dans leur majorité, très sectorielles. C'est un écosystème ébranlé par plusieurs facteurs dont les quatre stations d'épuration relevant de L'O.N.A.S. et les rejets urbains et industriels dans le milieu naturel et les zones humides qui seront véhiculés vers la mer.

La qualité des eaux et des sédiments de surface du golfe de Tunis est influencée par les apports d'eau et de sédiments par les principaux cours d'eau qui y débouchent. Ces apports peuvent être classés en deux modèles : Des apports directs par les cours d'eau pérennes : oueds Majerda, Méliane et Abid et le canal Khalij ou Khlij et des apports indirects par les eaux de l'oued El Bey parvenant indirectement au golfe via la sebkha de Slimane.

Dans cette partie je présenterai brièvement les oueds qui débouchent dans le golfe de Tunis, l'emplacement des échantillons étudiés (Fig.I.11) et les caractéristiques des faciès sédimentaires et organiques à travers des études menées dans le cadre d'un projet de recherche national du CERTE et qui ont fait l'objet de trois masters et deux communications affichées.

Oued Majerda ou bien Macharas ou Bagra das tel qu'il était nommé à l'antiquité constitue l'artère principale du réseau hydrographique de la Tunisie ; est une source d'apport d'éléments nutritifs dans les eaux et d'éléments métalliques dans les sédiments en suspension (Arif, 2012). Son bassin versant est de l'ordre de 23 500 km² dont 7 600 km² sont situés en Algérie (Fig.I.11) et comprend, en Tunisie, cinq principaux affluents sur sa rive gauche oued Béjà, oued Kessab et sur sa rive droite oued Siliana, oued Tessa et oued Mellègue. Les apports solides de la Majerda dans le golfe de Tunis seraient actuellement de 2.2 millions de tonnes (Ben Mammou et Louati 2017).

Le canal Khlij : Le bassin de la basse vallée de la Medjerda (d'une superficie de 336 km²) est composé essentiellement du cours inférieur de l'oued Majerda (oued el Hessiane dévié par le canal

Khliji, Fig.I.11). Il est utilisé pour véhiculer les eaux lâchées du barrage de Sidi Salem et El Aroussia vers les périmètres irrigués jusqu'à son exutoire au niveau du golfe de Tunis et les eaux usées épurées des stations d'épuration de Tunis nord.

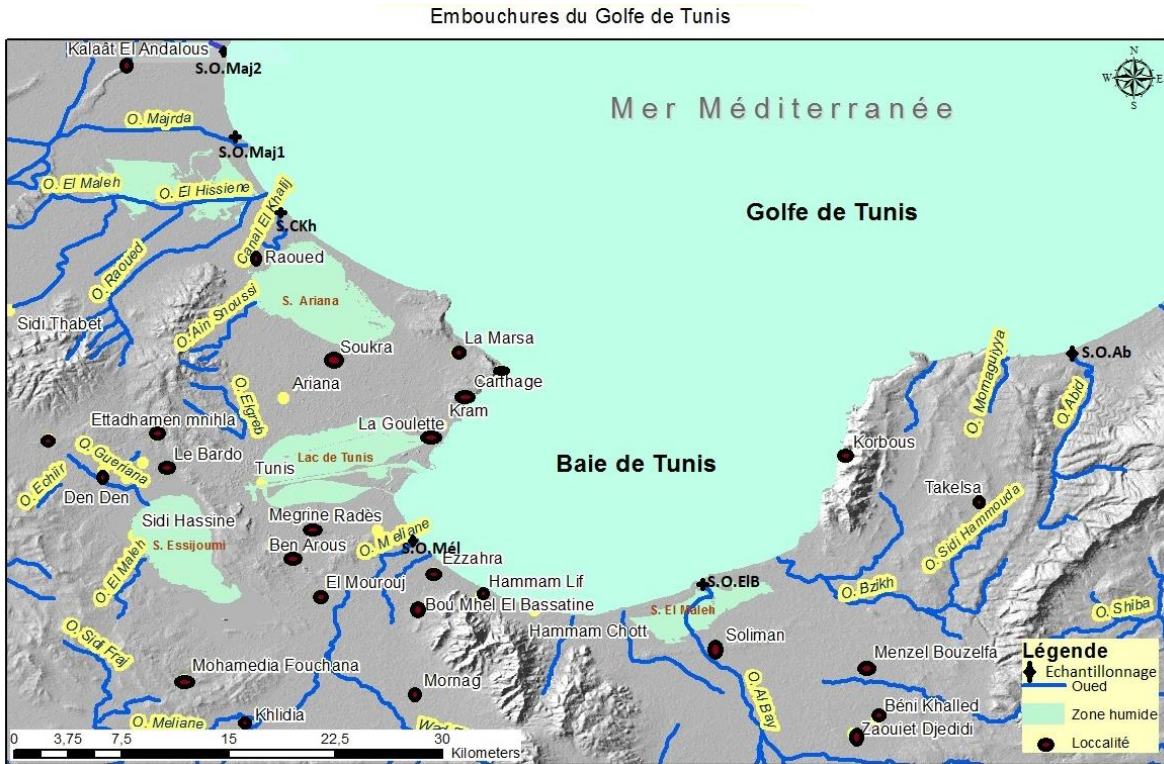


Figure I.11. Points d'échantillonnage dans les embouchures du Golfe de Tunis.
(Extrait de la carte topographique 1/250 000 Tunis)

Oued Méliane s'écoule au Nord-Est de la Tunisie sur une distance de 160 kilomètres, ce qui en fait le deuxième plus long cours d'eau pérenne du pays après la Majerda (Fig.I.11). Ces eaux sont chargées en éléments nutritifs et en matière organique dissoute ou solide. Celles-ci sont de trois types : les eaux pluviales du bassin versant, les eaux épurées des stations d'épuration de l'ONAS et les eaux usées brutes (Ben Charrada, 1997). Il draine un apport annuel moyen de $26,47 \text{ Mm}^3$, soit un apport solide de 926 394 T/an qui représente 35% de la totalité des apports évacués vers le golfe de Tunis (Ben Mammou et Louati 2017).

Oued El Bey, cours d'eau principal de la plaine de Grombalia est considéré comme le cours d'eau dominant dans la région de Nabeul (Fig.I.11). Son affluent oued Ejorj a deux affluents oued Jaboudi et oued Nianou qui sont des cours d'eau à écoulement discontinu.

Oued Abid a un bassin versant de dimension réduite, présente une forme relativement compacte avec une superficie de 85Km² et une altitude moyenne de 326 m. Le principal cours d'eau a une largeur de 16m (Fig.I.11).

1. Les apports détritiques

Les apports détritiques vers la méditerranée dans le golfe de Tunis au moyen des réseaux hydrographiques qu'y débouchent sont formés par des sédiments quartzeux fortement carbonatés (CaCO₃> 40%) au Nord-Est du golfe et légèrement au Sud (CaCO₃< 20%). Ces apports sont plus fins, à granulométrie uniforme et enrichis en fraction ultrafine (< 2µm) dans les embouchures de Majerda alors qu'ils sont moyens à granulométrie variée et pauvres en fraction ultrafine dans oued El Bey. Les compartiments sédimentaires sont caractérisés par les dépôts de type « suspension gradée » qui renvoient à des matériaux classés, transportés par des courants de fond qui donnent une sédimentation typique dans les chenaux fluviaux. Dans le delta de Majerda et dans les embouchures de Méliane, et El Bey, les courbes cumulatives (Fig.I.12) sont dans l'ensemble sigmoïdes, ce qui indiquerait une accumulation d'origine fluviale, avec des sables dont un peu plus de la moitié est constituée de grains respectivement 0.250mm, 0.275mm et 0.225mm de diamètre. Cela suggère que l'écoulement peut être faible au vu de la platitude du relief et de la couverture du sol. En aval, d'oued Abid et dans le niveau superficiel d'oued El Bey les sédiments n'ont pas connu la même dynamique. Les courbes cumulatives sont plutôt logarithmiques, suggérant une absence de tri. Ainsi, la sédimentation est déterminée par plusieurs dynamiques : les courbes logarithmiques à sub-logarithmiques suggèrent une quasi-absence de tri dominante. Cependant les cas de classement obtenus dans les autres profils indiquent une sédimentation alternant les processus fluviaux et les processus à caractère brutal. En revanche, la courbe sub-parabolique à oued El Bey où prédominent des éléments fins, est le résultat d'un phénomène de décantation dans la lagune de Slimane (Fig.I.12).

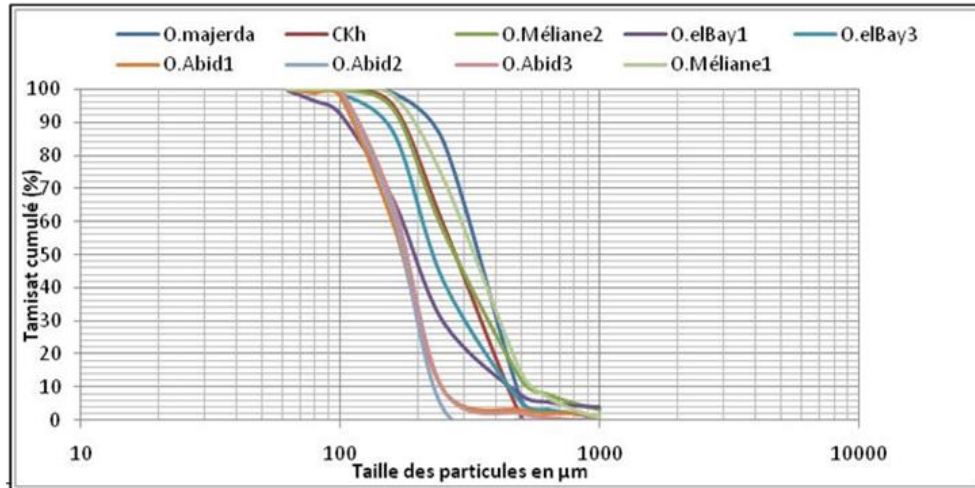


Figure I.12. Courbes cumulatives (Golfe de Tunis, Mahmoud, 2018).

2. Les apports organiques

Le Carbone organique total (COT) varie de 1,3 à 8,23% (Tab.1) aux embouchures méditerranéennes. Les valeurs les plus élevées sont mesurées à l'embouchure d'oued El Bey (COT : 8,23%) et les plus faibles valeurs caractérisent les dépôts sédimentaires de l'embouchure actuelle d'oued Majerda (COT : 1,13%). Dans les différents profils les taux de COT sont élevés dans les horizons de surface et diminuent en profondeur montrant une oxydation et dégradation de la MO en profondeur.

Tableau 1 : Paramètres et index de la pyrolyse Rock Eval (O. : oued, COT : %, Cmin : %, S1 et S2 : mg d'HC/gséd, S3 : mg de CO₂/gséd, IH : mg d'HC/gCOT, IO : mg de CO₂/gCOT, TpS2 : °C, Mahmoud, 2018)

Sites	Echantillons	COT	Cmin	S1	S2	S3	TpS2	IH	IO
O.Majerda1	O. Maj.1 S1	1,22	4,93	0,01	1,01	3,25	468	83	266
	O. Maj. n1	2,63	4,90	0,01	3,54	3,64	465	135	138
	O. Maj. n2	1,24	5,26	0,00	0,50	2,36	466	40	190
	O. Maj. n3	1,47	4,68	0,01	0,47	1,38	473	32	94
O.Majerda2	O. Maj.2 S1	1,18	6,35	0,05	2,37	3,35	443	79	284
	O. Maj.2 n1	1,13	5,45	0,02	1,69	3,12	468	60	276
	O. Maj.2 n2	1,60	5,96	0,06	1,25	2,60	468	81	163
	O. Maj.2 n3	1,24	5,58	0,08	1,23	2,91	469	213	235
Canal Khlij	CKh	2,87	4,41	0,04	6,14	4,46	455	214	155
O. Méliane	O. Mél. s1	4,48	4,35	0,09	6,54	7,22	446	270	161
	O. Mél. s2	7,02	6,16	0,62	18,30	8,00	456	235	114
	O. Mél. n1	5,32	5,43	0,18	8,43	8,44	465	376	159
	O. Mél. n2	4,48	4,35	0,15	6,30	9,10	466	300	203
O. El Bey	O. el B. S1	5,74	2,72	0,12	3,50	5,00	453	262	87
	O. el B.n1	8,23	4,80	0,15	18,64	10,79	466	241	131
	O. el B.n2	6,41	5,46	0,07	6,94	8,48	466	219	132
	O. el B.n3	4,96	6,70	0,04	2,98	6,98	468	142	141
	O. el B.n4	4,15	5,86	0,02	2,01	5,73	465	103	138
O. Abid	O. Ab. S2	3,31	1,94	0,03	2,31	6,07	453	183	183
	O. Ab. S3	5,74	4,28	0,11	6,70	9,17	462	197	160
	O. Ab.n1	4,45	0,91	0,02	2,30	8,46	460	190	190
	O. Ab.n2	4,21	1,75	0,01	2,14	6,22	462	117	148
	O. Ab.n3	4,00	2,00	0,01	2,21	8,00	466	115	200

Les hydrocarbures libres (S1) ne dépassent pas 0.08mg d'HC/g séd dans l'ancienne et l'actuelle embouchure de la Majerda et dans le canal Khlij. S1 est très élevé dans l'embouchure d'oued Méliane (0,62 mg d'HC/g séd), varie entre 0.02 et 0.15mg d'HC/g séd dans oued El Bey et enfin dans oued Abid S1 est généralement faible. Les sédiments superficiels sont plus riches en hydrocarbures libres (Tab.1). Les hydrocarbures potentiels (S2) sont plus abondants que les hydrocarbures libres. Les valeurs varient de 0,47 à 18,62 mg d'HC/g séd. S2 est répartie sur trois domaines dans le graphique (S2/COT).

Les composés oxygénés (S3) sont distribués en trois plages distinctes (Fig.I.13 et Tab.1) dont les valeurs se répartissent respectivement entre : 0-4 ; 4-8 et 8-12 mg d'HC/gCO₂. Les échantillons des embouchures de la Majerda sont concentrés dans le domaine 1, les sédiments d'oued Abid et canal Khlij dans le domaine 2 et enfin dans le domaine 3 se regroupent les échantillons des oueds Méliane et El Bey. Cette répartition en domaine reflète une composition différente du stock organique hérité du bassin versant d'une part et des apports autochtones d'autre part ainsi que l'influence des eaux usées chargées en matière organique dans les embouchures de Méliane et El Bey.

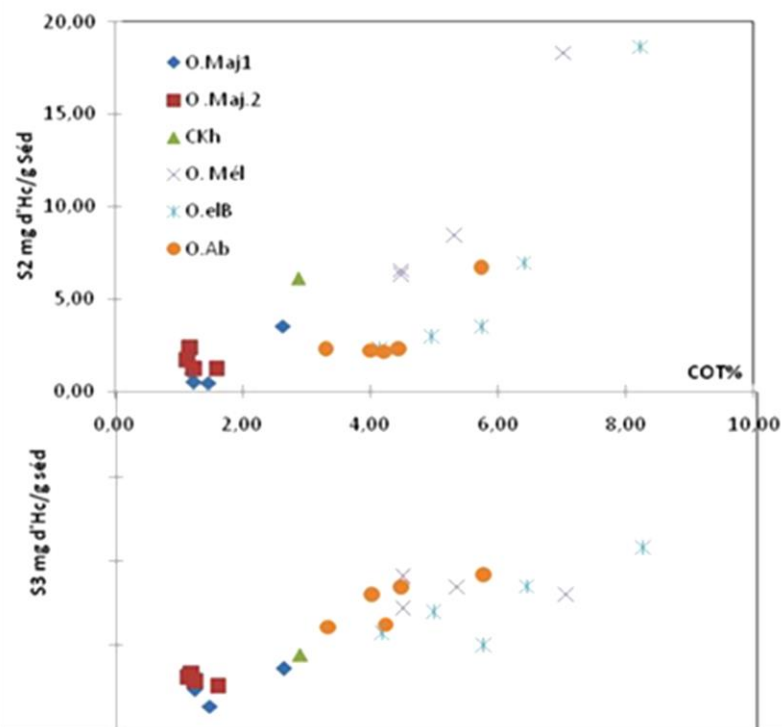


Figure I.13. Variations des composés potentiels (S2) et oxygénés (S3) en fonction du COT (Mahmoud, 2018).

II- Les biomarqueurs indicateurs pour retracer l'histoire

La vision de la première partie de ce document était focalisée sur les domaines de dépôt en déterminant les archives sédimentaires pour ce faire le proxy sédimentaire était étudié au moyen des analyses classiques pour une détermination du faciès détritique néanmoins on a fait appel à une technique très performante la pyrolyse RE pour préciser les propriétés du faciès organique. Dans cette partie nous allons passer du faciès organique à la molécule organique. Le proxy géochimique a nécessité l'emploi de méthodes et appareils plus performants. Pour ce faire, j'ai travaillé avec l'équipe de Bio-Géochimie et Chimie Organique (Paris VI). Ce travail était sélectionné afin de faire partie de l'article qui a porté sur les cas d'étude utilisant la technique GCMS en Afrique (Sichilongo et al., 2012).

1. Interface eau/sédiment

Comme il a été démontré dans la partie archive sédimentaire, les sédiments jouent un rôle important dans le cycle du carbone en stockant une fraction organique considérable produite par la biosphère (Anderson et al., 2013 ; Wang et al., 2013, Arbi et al., 2018, Carrizo et al., 2019). Ils sont aussi le lieu de la dégradation de cette MO, sa minéralisation et la régénération des nutriments (Xu et al., 2015). Les études menées par Muri et al. (2013) et celle de Xu et al., (2015) ont montré que la MO d'origine phytoplanctonique est plus facilement dégradable que la MO d'origine terrestre. Ceci est probablement le résultat de la disponibilité accrue d'azote (N) et de phosphore (P) dans la prolifération des phytoplanctons et qui par conséquent augmentera l'efficacité du recyclage des éléments nutritifs.

Ainsi, la détermination de la composition, de l'origine et de la distribution de la MO des sédiments lacustres est nécessaire afin de comprendre les cycles biogéochimiques pour le carbone et les nutriments et concevoir des stratégies de gestion environnementale pour les systèmes lacustres (Prariono et Wolff, 1998 ; Chairi, 2004, Kumar Das et al., 2009 ; Carreira et al., 2011 ; El hasinia et al., 2019).

Les travaux de ma thèse de Doctorat étaient focalisés sur cette thématique dans la partie consacrée aux sédiments de surface où j'ai précisé la nature, le type d'apport organique et les interactions eaux/sédiments. L'étude menée en 2005 a montré, qu'à l'interface eau/sédiment dans la zone septentrionale de la sebkha de Moknine, les eaux sont riches en azote et en phosphore et la MO

dissoute et celle sédimentée sont essentiellement d'origine bactérienne et phytoplanctonique. Le taux de la chlorophylle(a) très élevé (Chairi, 2005) dans cette zone a dépassé les concentrations attribuées par Wetzel en 1983 et le seuil de vigilance qui est de 200 µg/l.

1. Extraction des lipides simple et complexe

Les lipides sont des composés de la MO sédimentée insolubles dans l'eau mais solubles en milieu organique (Cranwell, 1978). Ils jouent un rôle déterminant sur les propriétés physico-chimiques et biologiques des environnements. Particulièrement abondants en milieu acide, ils peuvent représenter jusqu'à 30% du carbone organique. Ils ont une origine principalement végétale et bactérienne et peuvent également résulter de la biotransformation de résidus végétaux par les microorganismes. Les lipides simples, directement analysables, sont constitués de très nombreux composés, en particulier d'hydrocarbures (linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques), d'esters (cériques et stériques), de cétones (méthylcétones et cétones stéroïdiques), d'alcools (aliphatiques et triterpéniques), de stérols, d'acides aliphatiques monocarboxyliques, dicarboxyliques, de cétoacides, d'hydroxyacides, voire de divers acides aromatiques (Cranwell, 1978 ; Ishiwatari et al., 2013, 2014). Les lipides complexes sont des molécules relativement peu solubles et de poids moléculaire plus élevé que les lipides simples et devant être dégradés (chimiquement ou thermiquement) en fin d'analyse. Cette fraction complexe peut représenter jusqu'à 60 % de l'extrait lipidique total.

Dans mes travaux j'ai extrait cette fraction lipidique appelée matière organique extractible (MOE) par différentes méthodes : extraction rapide, au moyen d'un soxhlet (LGO/FST, LGO/ETAP et BioEMCo/ENSCP)¹ et à l'aide d'un dispositif d'extraction (LGR/CERTE)². Rappelant que les sédiments sujets de cette extraction étaient immédiatement emballés dans une feuille d'aluminium et étaient conservés congelés jusqu'à l'analyse. Les sédiments ont été soumis au tamisage humide pour éliminer les débris grossiers ; la fraction <63µm a été séchée à 40 °C et utilisée pour l'extraction et la purification par gravimétrie des lipides. Les tapis de cyanobactéries sus-jacent

¹LGO/FST : Laboratoire Géochimie Organique FST, LGO/ETAP : Laboratoire Géochimie Organique ETAP
BioEMCo/ENSCP : laboratoire Chimie Bio.Organique et Organique physique/Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

²LGR/CERTE : Laboratoire de Géoressources/CERTE

dans les carottes SM8, SM9 et SM11 ont été soigneusement séparés des sédiments sous-jacents et également séchés à 40 °C.

Dans les sédiments de la sebkha de Moknine, la teneur en MOE varie de 8 à 41 en % COT (Chairi et al., 2010). Dans la zone de Mahdia, cette teneur en MOE est entre 6 et 23% (Chairi, 2010). Dans les embouchures du golfe de Tunis, MOE est estimée entre 1 et 10% (Chairi et al., 2019a). La purification de cette fraction lipidique au moyen des colonnes de silice, silice/alumine ou bien par SPE (C18) dans toutes les zones humides étudiées a donné un taux élevé des NSO compounds, révélant ainsi l'abondance de l'apport terrigène et/ou une MO lignifiée (Chairi et al., 2010).

2. Des biolipides en géolipides : indicateurs pour retracer l'histoire

Les lipides sont aussi nommés biomarqueurs et sont largement utilisés comme des outils pour évaluer l'origine et la distribution de la MO dans les sédiments de l'écosystème aquatique. Ils sont spécifiques à la source et plus résistants à la dégradation bactérienne que beaucoup d'autres composés biologiques (Pinturier-Geiss et al., 2002 ; Hu et al., 2009 ; Lammers et al., 2013). Par rapport aux proxies géochimiques telles que l'abondance relative du carbone organique total et l'azote total, les biomarqueurs peuvent fournir des informations détaillées sur l'origine de la MO sédimentée (Hu et al., 2009 ; Xing et al., 2011 ; Ishiwatari et al., 2013 ; Pu et al., 2020). Il est largement admis que les lipides à chaîne courte (n-alcane C15-C20 et n-alcaneols en C16-C20) dans les sédiments indiquent une origine algale (et/ou des bactéries photosynthétiques), alors que les lipides à longue chaîne (n-alcane C27-C33 et n-alcaneols C24-C32) proviennent de plantes supérieures (Meyers, 1997). Les n-alcaneols de la chaîne moyenne (C21-C25) peuvent indiquer une MO issue à partir de macrophytes aquatiques submergées et flottantes (Meyers et Ishiwatari, 1993 ; Ficken et al., 2000). Les composés isoprénoïdiques hautement ramifiés (HBI), en particulier C25HBI, peuvent indiquer l'apport de la MO à partir de diatomées (Volkman et al., 1997).

Ces biomarqueurs sont définis comme "composés organiques pouvant retracer les processus géologiques et environnementaux" (Simoneit, 2005). Sous cette appellation sont regroupées différentes catégories de composés, dont les lipides constituent une part importante (Meyers et Teranes, 2002). Appelés "fossiles chimiques" (Eglinton et Calvin, 1967), ces molécules se caractérisent par leur source biologique avérée, et qui reste évidente lorsqu'elles sont détectées dans un substrat externe à l'organisme-source (sol, sédiment...), même après une dégradation partielle (Meyers et Teranes, 2002). Les lipides s'avèrent notablement résistants à la biodégradation

(Cranwell, 1984 ; Meyers et Ishiwatari, 1993 ; Meyers et Teranes, 2002), ils sont considérés de bons indicateurs pour retracer l'histoire et les conditions de leur stockage dans le substrat dans lequel ils sont archivés. Les différentes transformations subies par les lipides durant leur archivage conduisent des "biolipides" synthétisés dans l'organisme vivant à des "géolipides" retrouvés dans l'environnement. Les géolipides des environnements sédimentaires étudiés seront développés dans les paragraphes qui suivent et on fait l'objet d'articles/publications signalés ci-dessous :

Chairi R., Derenne S., Abdeljaoued S., Largeau C., 2010. Sediment cores representative of the contrasting environments in the salt flats of the Moknine continental sabkha (Eastern Tunisia): sedimentology, bulk features of organic matter, alkane sources and alteration. *Organic geochemistry*. 41(2010) 637-652.

Chairi R., 2018. Biomarkers on Sediments in a Highly Saline Aquatic Eco-system: Case of the Moknine Continental Sebkhah (Eastern Tunisia): *Journal of Coastal Zone Management*. ENVIRONS-CI-17-376.

Chairi R., Derenne S., Largeau C. 2010. Alkylbenzene origin in recent sediments from the hypersaline environment of Mokninesebkha. Tunisia. Rapport 39^{ème} Congrès de la CIESM. Venise Mai 2010.

Chairi R., Largeau C., Derenne S. and Abdeljaoued S. 2006. Hydrocarbons studies in surface sediments and surface water of an evaporator system: the Moknine sebkha. Acted of 4th International Conference on Marine Waste Water Disposal and Marine Environment 2006(MWWD). Antalya, Nov. 6-10, 2006. 1-4p

Chairi R. et Belayouni H., 2006. Etude de la géochimie organique des sédiments de la zone septentrionale d'un environnement évaporatoire de la Tunisie orientale : la sebkha de Moknine. Impact des rejets de la station d'épuration. *Revue Méditerranéenne de l'Environnement* 1, 49-62.

3. Domaine d'applications des biomarqueurs moléculaires

L'étude de composés indicateurs des milieux s'est largement développée depuis les années 1950-1960, au cours desquelles ont été développés des outils analytiques tels que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM, ou GC-MS en anglais) qui permet de séparer, à l'échelle moléculaire, les composés issus d'un mélange de composés complexe et d'accéder ainsi à leur identification (Evershed, 2008). Ainsi, aux composés linéaires ubiquistes (n-alcanes, n-alcools, acides n-alcanoïques), dont la distribution permet de distinguer les plantes vasculaires et non-vasculaires, s'opposent les composés cycliques dont la spécificité est plus marquée. Dans cette catégorie sont classés les triterpénoïdes qui, par le rôle important qu'ils semblent jouer dans les membranes cellulaires, sont présents dans tous les organismes vivants (Simoneit, 1986 ; Ourisson, 1990). Bien qu'ils soient sujets à dégradation (Jacob 2003), les terpénoïdes conservent leur squelette de base lorsqu'ils sont altérés, laissant ainsi la possibilité de lever le voile sur leur origine (Peters & Moldowan, 1993 ; Ohkouch et al., 1997 ; Otto et Wilde, 2001 ; Simoneit, 2005, Ishiwatari et al., 2013, 2014, Walter et al, 2017).

La spécificité d'un composé s'exprime par sa valeur taxonomique : plus il est typique, plus il fournit des renseignements en termes de classification. Selon Cronquist (1977), parmi les triterpénoïdes, les triterpènes pentacycliques se livreraient à une même logique évolutive que les métabolites secondaires sécrétés par les plantes (tannins, iridioïdes, alcaloïdes, bétalaïnes, flavonoïdes, ...), considérés comme étant les composés les plus indiqués pour des études chimiotaxonomiques (Mannheimer, 1999 et Jacob, 2003). Ainsi, la délicatesse de l'information apportée par les lipides dépend de la famille de composés considérée (Fig.II.1).

Les intérêts et les applications des biomarqueurs sont nombreux, et touchent à des domaines variés. Les premières utilisations des outils de géochimie organique ont été vouées à la recherche et la caractérisation des énergies fossiles. Développées dès le début du 20^{ème} siècle, elles ont concerné l'étude des sources, de la maturité, des migrations et des indices d'altération du pétrole (Tissot et Welte, 1984 ; Peters et Moldowan, 1993, Walter et al., 2017), mais aussi l'étude des sources de charbon (Simoneit, 2005 ; Kvenvolden, 2008). Les utilisations, de l'outil moléculaire, se sont ensuite diversifiées dès les années 1960 (Kvenvolden, 2008).

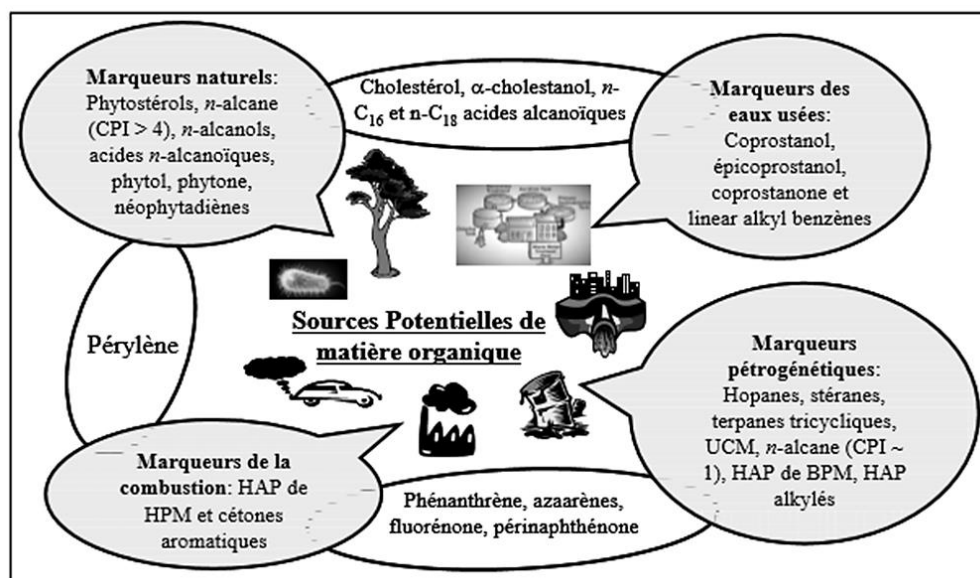


Figure II.1. Représentation schématique de la répartition des marqueurs moléculaires. (D'après Jeanneau, 2007)

Parmi les applications les plus largement répandues, l'étude des biomarqueurs présents dans les archives sédimentaires comme notre cas d'étude qui s'intéresse à ces fossiles moléculaires dans différentes zones humides. Je commencerai par l'étude des lipides linéaires dans les sédiments qui permet d'estimer la proportion des apports terrestres en comparaison aux apports autochtones, à l'aide de marqueurs de végétaux supérieurs, de l'activité microbienne et algale et qui sera détaillé dans le paragraphe concernant les *n*-alcanes. De plus, en déterminant des assemblages-types de différents environnements, il est possible d'accéder aux conditions paléoenvironnementales (Cranwell, 1981, 1982, 1984 ; Meyers, 2003 ; Simoneit, 2005, Chairi et al., 2010, Shanina et al., 2018 ; Tewari et al., 2018 ; Pu et al., 2020)

La caractérisation de la pollution et la contamination de l'eau, de l'air et du sol passent aussi par l'analyse des biomarqueurs, une fois de plus pour en tracer les sources mais également pour souligner les éventuelles réactions, le transport et le devenir des composés. Parmi ces contaminations, il est possible de tracer les apports anthropiques d'espèces chimiques organiques et synthétiques, dont 70 000 sont utilisées à ce jour et dont le nombre augmente d'environ 1000 par an (Simoneit, 1977, 2005, Colombo et al., 2005). Dans cette synthèse ce traçage sera basé sur l'étude des hydrocarbures aromatiques mono et polycycliques.

Les biomarqueurs se voient aussi être l'objet de toutes les attentions dans les études archéologiques, de par la variété d'informations qu'ils peuvent apporter. Ils peuvent attester des pratiques agricoles

passées ou délimiter des zones d'activités anthropiques (Jacob et al., 2008 ; Hjulström et Isakkson, 2009, Pu et al., 2020), préciser les organismes responsables de contaminations fécales (Bull et al., 2002) indiquer le contenu de poteries culinaires anciennes (Evershed et al., 2004 ; Evershed, 2008), la composition des substances d'embaumement (Buckley et al., 2004) ou de cosmétiques anciens (Evershed et al., 2004). Les études isotopiques les complètent, en permettant la détermination des régimes alimentaires (Evershed, 2008). Enfin, l'utilisation des biomarqueurs s'ouvre au domaine de la cosmochimie organique, notamment pour les travaux visant à détecter l'existence d'une forme de vie passée sur Mars (Simoneit, 2004) ou encore aux études judiciaires (Bull et al., 2009, Finkelman et al., 2017). Dans cette synthèse, on se limitera à l'étude des biomarqueurs en se basant sur les domaines d'application de la géochimie organique environnementale, paléoenvironnementale et la géochimie des hydrocarbures. La fraction lipidique dans les zones étudiées était généralement subordonnée et parfois abondante. On est allé à décrypter les messages de cette fraction pour détailler nos résultats et retracer l'histoire de la sebkha de Moknine, trouver l'indice marin enfoui dans les systèmes de Moknine-Mahdia, décrypter les informations livrées sur leurs sources, les précurseurs, les conditions du milieu et tracer l'action anthropogénique dans les embouchures de la Méditerranée de même que l'interaction entre MON et les polluants organiques.

3.1. Etude des lipides simples

Cette étude rentre dans le cadre des travaux postdoctoral avec l'école de chimie de Paris VI au sein du laboratoire Chimie Bio.Organique et Organique physique. Elle intéresse pareillement les travaux des masters de Mahmoud N. (2018), Saidi H. (2019) et Triki A. (2020) menés au Centre de Recherche et Technologies des Eaux (CerdiaSmartek) au sein du laboratoire de Géorressources dans le cadre du PNR.

Au cours de mes travaux en thèse, j'ai étudié les hydrocarbures aliphatiques qui sont une classe importante de biomarqueurs lipidiques et qui comprennent des chaînes de carbone saturées et insaturées à chaînes linéaires et ramifiées. Les n-alcane étaient analysés par chromatographie en phase gazeuse. Ils dérivent des organismes terrestres et aquatiques. Leur structure basée sur des liaisons C-H, les rend relativement résistants à la dégradation ce qui leur permet d'être stockés pendant des milliers voir des millions d'années dans des bassins de sédimentation (Eglinton et Logan, 1991 ; Pedentchouk et al., 2006 ; Pu et al., 2020) dont les concentrations dépendent de la

source biologique (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Cranwell et al., 1987 ; Grimalt et Albaigés, 1987 ; Meyers, 1997 ; Ficken et al., 2000).

3.2. *Les conditions paléo-environnementales à travers les biomarqueurs*

Les n-alcanes donnent des informations précieuses sur l'activité biologique passée et enregistrent les processus hydrologiques qui peuvent être liés à la variation climatique.

Ces biomarqueurs ont été largement utilisés pour reconstruire les conditions paléo-environnementales à partir d'une variété d'archives géochimiques organiques. En particulier, les études sur les hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments lacustres ont largement contribué à la reconstruction paléoclimatique continentale (Eglinton et Eglinton, 2008 ; Pu et al., 2010 ; Castañeda et Schouten, 2011 ; Nelson et al., 2013 ; Garcin et al., 2014 ; Zhang et al., 2004 ; Wang et al., 2014, 2015). En général, les distributions de longueur de la chaîne d'hydrocarbures biogéniques sont indicatives du biota qui les a produits. Les n-alcanes à haut poids moléculaire (High molecular weight HMW : C29-C33), avec une forte prédominance du nombre de carbone impair, proviennent généralement de plantes vasculaires terrestres (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Poynter et al., 1989 ; Rieley et al., 1991). Les n-alcanes de poids moléculaire moyen (middle molecular weight MMW : C21-C27), avec une légère prédominance impaire, proviennent généralement de macrophytes aquatiques, mais peuvent également provenir de plantes terrestres (Poynter et Eglinton, 1990 ; Viso et al., 1993 ; Ficken et al., 2000). Les n-alcanes de faible poids moléculaire (low molecular weight LMW : C15-C19), avec une forte prédominance impaire, sont principalement produits par des algues et des bactéries (Han et Calvin, 1969 ; Cranwell et al., 1987, Chairi, 2004, 2005). Ainsi, les conclusions sur l'origine et la livraison des hydrocarbures dans les séquences de dépôts lacustres peuvent généralement être déduites de leurs caractéristiques de longueur de chaîne. Néanmoins, l'identification des sources d'hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments peut parfois être un sujet compliqué et controversé. Différents chercheurs ont souvent des opinions différentes, en particulier dans les écosystèmes lacustres dans lesquels la matière organique a potentiellement de multiples sources (Meyers, 2003 ; Chairi et al., 2010 ; Liu et Liu, 2016).

3.3. *Les n-alcanes dans les systèmes hypersalins du Sahel*

L'étude des sources et des processus de dépôt d'hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments lacustres est manifestement importante pour améliorer leurs interprétations paléo-limnologiques.

Pour cette étude, nous retournons à des sebkhas du Sahel de la Tunisie (Moknine, Gotaia et Eliane) dans lesquelles nous avons déjà étudié l'histoire du dépôt d'hydrocarbures aliphatiques au cours du dernier millénaire (Chairi et al., 2010, Chairi, 2010, Chairi et al., 2019a). Notre objectif était d'établir les schémas de distribution des hydrocarbures aliphatiques dans les sources potentielles et de comparer ces données aux distributions d'hydrocarbures dans les sédiments de surface et en subsurface des systèmes hypersalins et de tester ainsi la façon dont les hydrocarbures aliphatiques sont conservés dans ces systèmes. En comparant leurs schémas de distribution, nous espérons améliorer la compréhension des sources, des transports et de la préservation des hydrocarbures aliphatiques dans un modèle hypersalin. De plus, notre étude a des implications pour toutes les reconstructions paléo-environnementales qui emploient des hydrocarbures de marqueurs aliphatiques dans les systèmes lacustres.

Les huit carottes qui ont été prélevées dans la sebkha de Moknine (SM8, SM9, SM10, SM11, SM12, SM16, SM17 et SM18) figurent dans l'illustration (Fig.II.2). Celles des sebkhas de Gotaia et Eliane et des oueds Rejel Chiba et oued Chiba dans la figure II. 7 et celles des embouchures du golfe de Tunis dans la figure II.9.

La fraction des hydrocarbures aliphatiques a été analysée en utilisant le Chromatographe en phase gazeuse (série HP 5880A) pour la détection des composants de celle-ci et par GC-MS (GC Technologie 6890 N, Agilent 5973 Spectromètre de masse) étant donné que c'est une technique plus performante et puissante largement utilisée dans la précision des composés chimiques qui au-delà de la simple détection permet de qualifier et quantifier les composants même s'ils sont en trace. La GC-MS est présentée comme étant la référence absolue des analyses dans certains domaines.

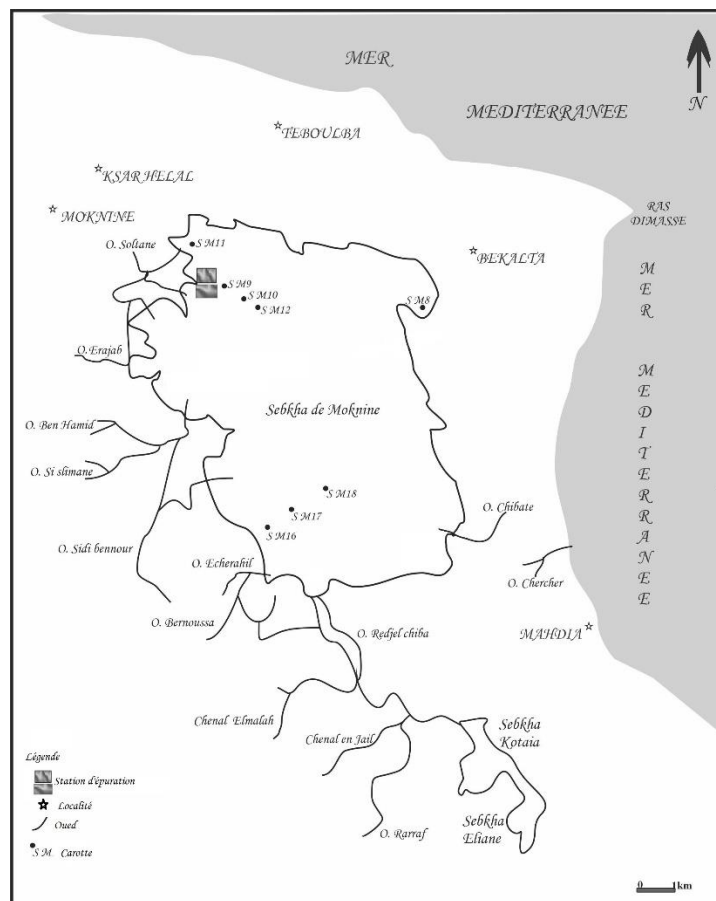


Figure II.2. Localisation des carottes dans le système évaporatoire de Moknine (Chairi et al., 2010).

a- Le transect sud-ouest de la sebkhia de Moknine

Des différences éminentes sont relevées dans la distribution des n-alcanes pour la carotte SM16 parmi les trois faciès détritiques (sable, silt-sableux et argile-silteuse). Les n-alcanes des sections supérieures formées par le faciès sableux montrent une distribution bimodale avec des maximums d'intensité comparable à C18 – C19 et à C25. La distribution des n-alcanes <C22 ne montre aucune prédominance de nombre impair ou pair de carbone. Une telle répartition indique une origine bactérienne. Il a été considéré, dans un nombre d'études, que la dégradation microbienne est associée à une baisse marquée (voire une disparition) de la prédominance impaire dans les n-alcanes qui se produisent dans les organismes de source primaire (Quénéa et al., 2006). Les bactéries produisent généralement des n-alcanes à chaîne courte (<C22) et sans prédominance marquée (Cranwell et al., 1987 ; Fourçans et al., 2004 ; Fang et al., 2006). La plupart des microalgues produisent des n-alcanes impairs à chaîne courte avec des maximums à C15, C17 ou

C19 et peu ou pas de composés (> C23) (Clark et Blumer, 1967 ; Gelpi et al., 1970 ; Cranwell et al., 1987 ; Meyers et Ishiwatari, 1993 ; Wilsona et al., 2001).

En conséquence, la distribution des composés <C22 dans le faciès sableux peut refléter la synthèse de « novo » alcanes issus des bactéries, ainsi qu'une dégradation bactérienne des hydrocarbures possiblement hérités des microalgues.

Les n-alcanes à chaîne longue (C23 à C33) avec un maximum généralement à C27, C29 ou C31 sont typiques pour les cires épicuticulaires, alors que, les alcanes <C20 sont pratiquement absents dans ces cires (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Meyers et Ishiwatari, 1993 ; Chikaraishi et Naraoka, 2003). Cette prédominance impaire/paire prononcée se reflète dans des valeurs élevées, généralement de 5 à 10, pour le « Carbon Preference Index (CPI) » calculé selon Bray et Evans (1961). La longue chaîne, C24–C33, n-alcanes dans les niveaux sableux de la carotte SM16 exprime une prédominance des C à nombre impair issus des plantes supérieures et une dégradation bactérienne faible. Cette répartition est similaire à la résistance des n-alcanes à la dégradation microbienne et à une chaîne à nombre de carbone croissant (Johnson et Calder, 1973 ; Meyers et Ishiwatari, 1993 ; Sun et Wakeham, 1994 ; Sillman et al., 1996).

La zone où SM16 a été collectée se caractérise par une végétation de faible densité formée de plante halophyte de *Salicornia arabica*. Une étude récente des plantes et des sédiments des marais salants de Maine (USA) a montré la production, par *Salicornia Europa*, de n-alcanes ayant les caractéristiques typiques des hydrocarbures de plantes supérieures, avec un maximum à C25 (Tanner et al., 2007). De plus, ces composés peuvent apporter une contribution majeure aux hydrocarbures aliphatiques dans ces sédiments de marais salants, même lorsque *S. Europa* est une espèce subordonnée (Tanner et al., 2007). En conséquence, la longue chaîne, principalement des n-alcanes de nombre impair maximisant à C25 dans la section de surface et les autres sections du faciès sableux de SM16 correspondrait principalement à des hydrocarbures originaires de *Salicornia arabica*. La répartition des n-alcanes dans le faciès silto-sableux de SM16 est bimodale et rappelle celle discutée ci-dessus pour le faciès sableux. Cependant, (i) l'abondance relative des n-alcanes à chaîne longue par rapport aux composés <C22 est faible et (ii) la prédominance de l'imparité est moins prononcée dans la gamme C24 – C33 (CPI : 1,4 contre 2,1). Cette disparité reflète une baisse relative des n-alcanes dérivés de cires végétales supérieures et une dégradation bactérienne plus forte de ces composés. Le faciès argilo-limoneux de la base de la carotte SM16 montre une

distribution unimodale avec un maximum dans la gamme C17-C19 et une répartition centrée entre C15 et C21, sans prédominance d'imparité. La répartition des n-alcanes <C22 est similaire à celle des sections sus-jacentes et indique, comme discuté précédemment, une contribution des hydrocarbures bactériens. La contribution des n-alcanes des cires des plantes supérieures et la dégradation par les bactéries se dégagent par la présence modeste de composés > C22 avec une faible prédominance impaire / paire dans la gamme C27 – C31 (Fig. II.3). Les résultats obtenus pour les différentes sections de SM17 et SM18 sont examinés ci-dessous et comparés aux observations précédentes pour SM16.

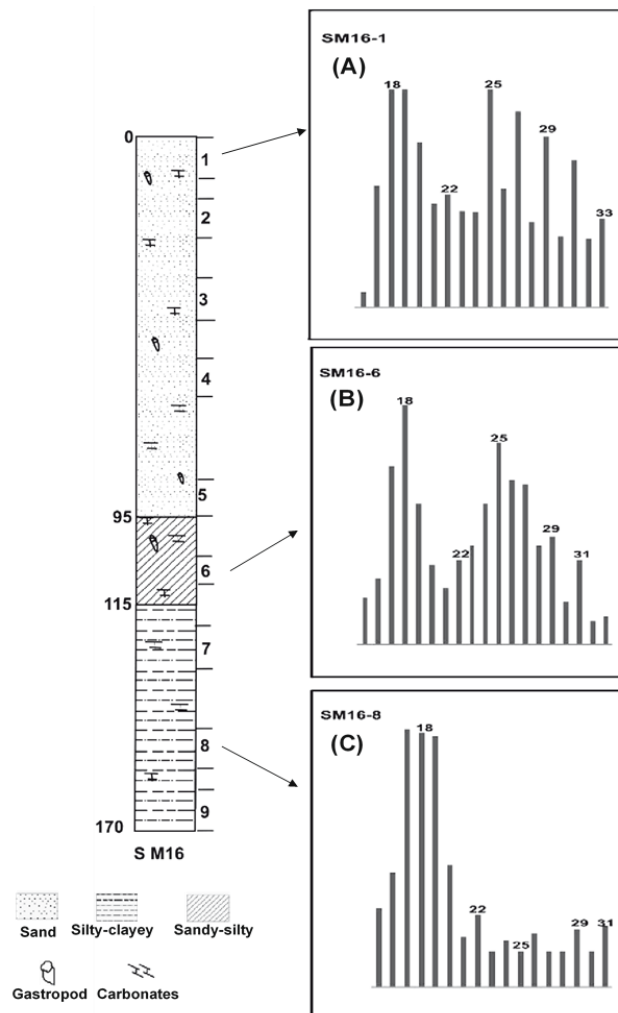


Figure II.3. Sédimentologie et distribution des n-alcanes dans les faciès sableux (A) sableux / limoneux (B) et limoneux / argileux (C) de la carotte SM16. (Chairi et al., 2010). Le faciès silto-sableux au sommet de SM17, est comparable à celui au milieu de SM16. Ce faciès reflète le dépôt dans une zone intermédiaire recevant un matériau détritique relativement grossier. Il s'agit de la position actuelle de la carotte SM17 et de la position de SM16 lorsque le comblement

progressif de la sebkha était moins marqué. Des distributions bimodales très proches des n-alcanes ont été observées dans ces sections de SM16 et SM17 (Fig.II .3. B) et les composants à longue chaîne présentent la même valeur de CPI (environ 1,4 dans la gamme C24 – C33).

Le faciès le plus fin, c'est-à-dire le faciès argilo-limoneux à la base des trois carottes et le faciès limoneux au sommet de SM18 résultent d'un dépôt en position distale, avec un apport prédominant de matériel détritique fin. Cela correspond à la position actuelle de SM18 et à la position passée de SM16 et SM17, c'est-à-dire, au moment où la sebkha était plus large. Les n-alcanes présentent une distribution unimodale similaire pour toutes les sections centrales correspondantes (Fig.II.3 C). Une telle distribution reflète une contribution majeure des alcanes d'origine bactérienne. Il existe également une contribution substantielle des n-alcanes dérivés de cires végétales supérieures, en particulier dans les sections basales de SM17. En accord avec leur résistance relativement élevée, ces hydrocarbures à longue chaîne ont subi une dégradation bactérienne modérée et présentent des CPI d'environ 1,8 dans la gamme C24 – C33.

Dans l'ensemble, les observations ci-dessus pour les carottes SM16, SM17 et SM18 indiquent que la distribution des n-alcanes est corrélée avec le faciès sédimentaire dans ce transect. La diminution de la taille des particules semble être principalement associée à une diminution de la contribution relative des n-alcanes à longue chaîne des cires végétales supérieures par rapport aux n-alcanes bactériens.

b- Transect nord-ouest et influence du rejet d'eau traitée

La carotte SM12 est caractérisée par un faciès argilo-limoneux homogène et des distributions de n-alcanes similaires tout le long du profil sédimentaire, comme le montrent les figures II.4A et II.4B pour les sections de 10–18 et 90–100 cm. Les n-alcanes dans ce profil présentent des distributions à peu près unimodales, avec un maximum dans la gamme C16–C20. Il y a également une contribution substantielle de composés à longue chaîne de carbone de C22–C25 et une prédominance des impaires dans la gamme C27–C31. Le profil de SM12, comme SM18, se trouve en position centrale et les deux zones présentent les mêmes caractéristiques générales (inondées temporairement, couvertes d'halite en été et rétention d'eau interstitielle). Cependant, en raison de la topographie, la zone SM12 est légèrement plus profonde que SM18 et le faciès argileux le plus fin se trouve tout le long du profil. Quelques similitudes dans la distribution des n-alcanes étaient observées entre SM12 et SM18 (Chairi et al., 2010), néanmoins il existe trois différences: pour

SM12 (i), le maximum s'étend sur une gamme un peu plus large (C16–C20 au lieu de C17–C19), indiquant des différences dans l'apport d'hydrocarbures bactériens, (ii) des pics relativement intenses se produisent pour n-C22 et n-C24 et les composants pairs prédominent dans la gamme C21–C24 [la prédominance paire dans certains extraits de sédiments de n-alcane à chaîne moyenne (Grimalt et Albaigès, 1987) est communément attribuée à l'activité microbienne, bien que son origine ne soit pas clairement établie] et (iii) il y a une abondance relative plus élevée de n-alcane > C22, reflétant une plus grande contribution de composés de cires des végétaux supérieurs, y compris un pic intense pour le n-C22. Cette dernière caractéristique peut refléter certaines différences dans les sources d'hydrocarbures à chaîne longue à partir des cires.

La carotte SM10 correspond aux mêmes caractéristiques environnementales générales que SM12, à l'exception d'une position un peu moins distale et d'une profondeur légèrement inférieure en dessous du niveau de la mer ; d'où la présence d'un faciès silto-sableux au sommet et un faciès limono-argileux à la base. Aucune différence significative n'est apparente pour la distribution des n-alcane entre ces deux faciès dans les différentes sections de SM10, à l'exception de l'abondance relative de C24. Les mêmes distributions, à peu près, unimodales et les mêmes caractéristiques générales sont observées par rapport à SM12, mais la prédominance égale dans la gamme C21–C24 est plus prononcée.

Le sommet du profil SM9 correspond à une boue sableuse de 15cm d'épaisseur issue des apports de la station d'épuration, depuis sa mise en service, sur le bord nord-ouest de la sebkha en 1983. Elle se caractérise par une distribution des n-alcane nettement différente des sections sableuses sous-jacentes (Fig.II.5).

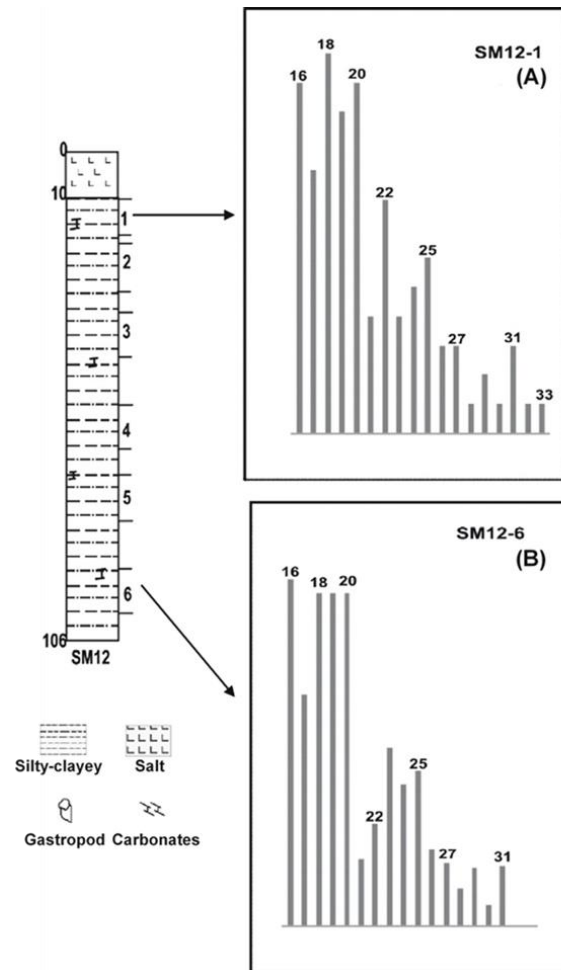


Figure II.4. Sédimentologie et distribution des n-alcanes dans les sédiments de surface (A) et les sédiments profonds (B) du profil SM12 (Chairi et al., 2010).

Cette distribution reflète les caractéristiques actuelles de la zone où la carotte a été collectée à savoir : (i) l'influence de l'eau rejetée par la station d'épuration qui inonde en permanence la zone SM9 et (ii) la présence d'un tapis de cyanobactéries dense de 3 cm d'épaisseur. L'extrait lipidique total de ce tapis représente 14% du COT et la fraction hydrocarbonée aliphatique représente 10% de l'extrait. Des études antérieures sur les alcanes dans un certain nombre de cultures de laboratoire de cyanobactéries et dans des tapis microbiens à dominance de cyanobactéries provenant de différents environnements ont montré la présence des n-alcanes à chaîne courte dans la gamme C16–C22, avec des maximums à C17 (dans la plupart des cas) ou C20 (Shiea et al., 1990 ; Matsumoto et al., 1993 ; Jungblut et al., 2009). Des méthyl-alcanes à chaîne courte ont également été fréquemment détectés dans de tels tapis, en particulier les hexadécanes et les heptadécanes à chaîne moyenne (Shiea et al., 1990 ; Matsumoto et al., 1993 ; Kenig et al., 2002 ; Fourçans et al., 2004).

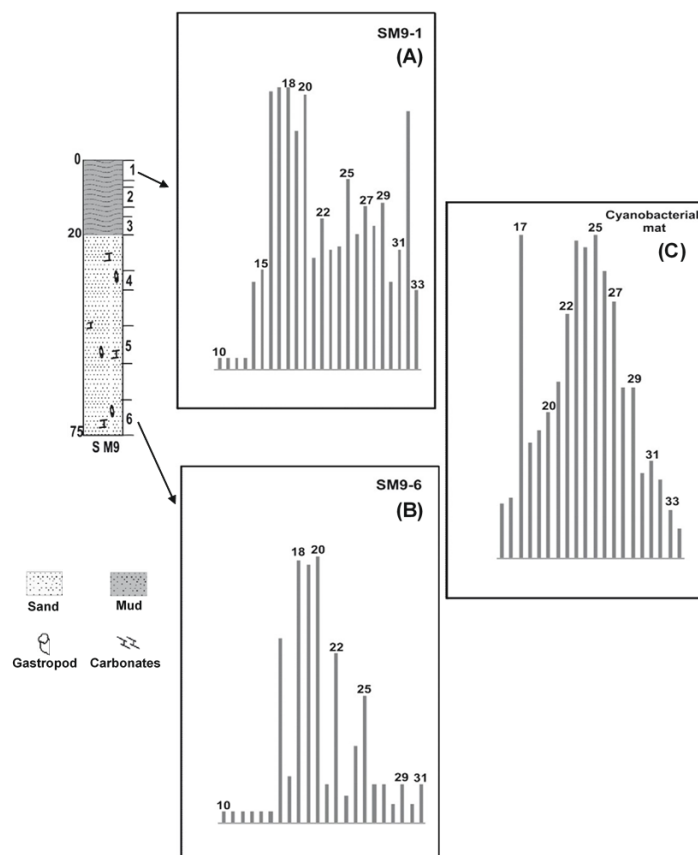


Figure II.5. Sédimentologie et distribution des n-alcanes dans les sédiments de surface (A), les sédiments profonds (B) du profil SM9 et du tapis de cyanobactérie (Chairi et al., 2010).

Certaines espèces de cyanobactéries peuvent générer un mélange très simple d'alcanes, parfois presque exclusivement composé d'un seul produit comme le n-heptadécane (Winters et al., 1969). Cependant, les tapis de cyanobactéries correspondent à des communautés microbiennes complexes qui comprennent, en plus des cyanobactéries, un certain nombre de bactéries de différents types (photosynthétiques, chimiotrophes et hétérotrophes). En conséquence, comme observé ici, les alcanes dans les extraits de tapis de cyanobactéries présentent généralement une distribution plutôt complexe. En effet, le tapis de cyanobactéries sus-jacent le profil SM9 présentait une distribution bimodale des n-alcanes (Fig.II.6) avec un maximum à C17 et un maximum dans une gamme plus large de C22-C27. Les alcanes méthylés dans l'extrait du tapis de cyanobactéries sont principalement représentés par deux pics mineurs correspondant au méthyl hexadécane et au méthyl heptadécane. Les n-alcanes dans la vase au sommet du profil présentent une distribution à peu près trimodale. Le maximum entre C16 et C20, sans prédominance impaire ou même significative, reflète les contributions de bactéries et cyanobactéries (Jungblut et al., 2009). Pour

les composés > C20, la distribution complexe est probablement le résultat des contributions des alcanes des plantes supérieures ainsi qu'une dégradation bactérienne modérée pour ces composés à longue chaîne. Les sections sous-jacentes de SM9 montrent une distribution proche de celle du SM10 bien que SM9 se caractérise par des faciès différents (Chairi, 2005).

c- Zone orientale marécageuse

Les sédiments dans la zone orientale marécageuse où SM8 était collectée, sont également recouverts d'un tapis de cyanobactéries (Chairi, 2004, 2005) épais. Les lipides totaux de ce tapis représentent 17% du COT et la fraction hydrocarbonée aliphatique 11% de l'extrait. Les hydrocarbures dans le tapis de cyanobactéries recouvrant SM8 montrent une distribution unimodale de C20–C32, sans prédominance impaire avec un maximum à C23–C25 (Fig.II.6). Les composés les plus courts, dans la gamme C15-C18, montrent une prédominance des n-alcanes impair C15 et C17.

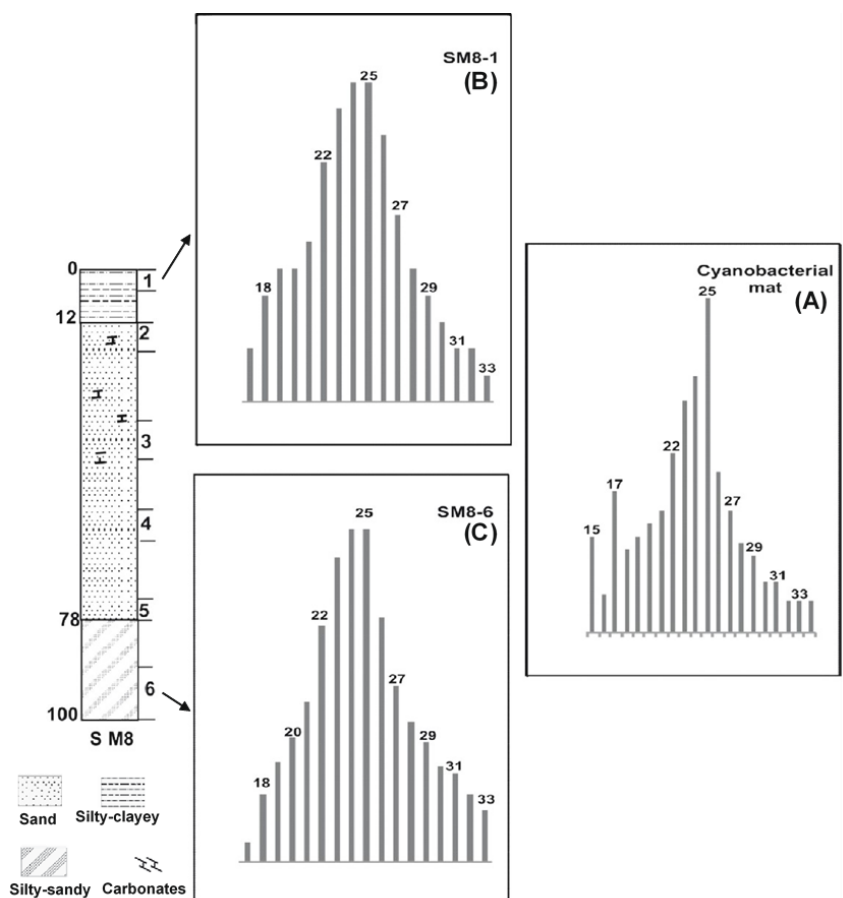


Figure II.6. Sédimentologie et distribution des n-alcanes dans le tapis de cyanobactéries (A) et dans les faciès limoneux / argileux (B) et limoneux / sableux (C) du profil SM8 (Chairi et al., 2010).

Comparés à SM9, les alcanes méthylés ne sont que des composés mineurs de la fraction alcane du tapis en SM8. Toutes les sections du profil SM8 montrent une distribution de C17 à C33 sans prédominance ni maximum impair ou pair à C23–C25 (Fig. II.6 B et C). Une telle distribution indique que les hydrocarbures du tapis de cyanobactéries prédominent visiblement sur les composés issus des végétaux supérieurs. Cependant, une dégradation microbienne des alcanes à chaîne la plus courte hérités du tapis, c'est-à-dire les plus sensibles à la dégradation, est observée dans la gamme C15–C18. Il y a une végétation relativement dense de plantes supérieures dans la zone où SM8 a été collectée. Néanmoins, les alcanes à longue chaîne éventuellement dérivés de ces plantes sont nettement dominés par les hydrocarbures issus des cyanobactéries et aucune prédominance impaire/paire n'est présente dans la gamme C27-C33. Dans SM8, la même distribution est observée dans tout le profil. En effet, les conditions environnementales n'ont pas changé de façon significative ; cette zone marécageuse est inondée en permanence, n'est pas affectée par l'envasement et ne reçoit pas directement de matériel détritique des oueds, contrairement aux zones occidentales de la sebkha.

d- La zone nord-ouest influencée par l'oued Soltane

L'analyse du tapis de cyanobactéries recouvrant le profil SM11 a montré une teneur totale en lipides de 13% de COT avec des hydrocarbures aliphatiques représentant 23% de l'extrait lipidique. La fraction hydrocarbonée présente un pic intense pour le n-heptadécène (même intensité que le n-heptadécane). Une telle caractéristique a été observée dans certains tapis de cyanobactéries (Boon et de Leeuw, 1987 ; Dembitsky et al., 2001 ; Rontani et Volkman, 2005) bien que les alcènes soient souvent présents en abondance beaucoup plus faible que les alcanes (Pearson et al., 2007), comme observé dans la présente étude pour les tapis SM9 et SM8. La distribution des n-alcanes dans le tapis de cyanobactéries au sommet de SM11 (Fig. II.7 A) est caractérisée par deux différences marquées par rapport au tapis du profil SM8 (Fig.II.7 A) : (i) le maximum en C23– C25 est beaucoup moins prononcé par rapport aux composés plus courts et (ii) ces derniers présentent, en plus de C15 et C17, un pic intense pour C16.

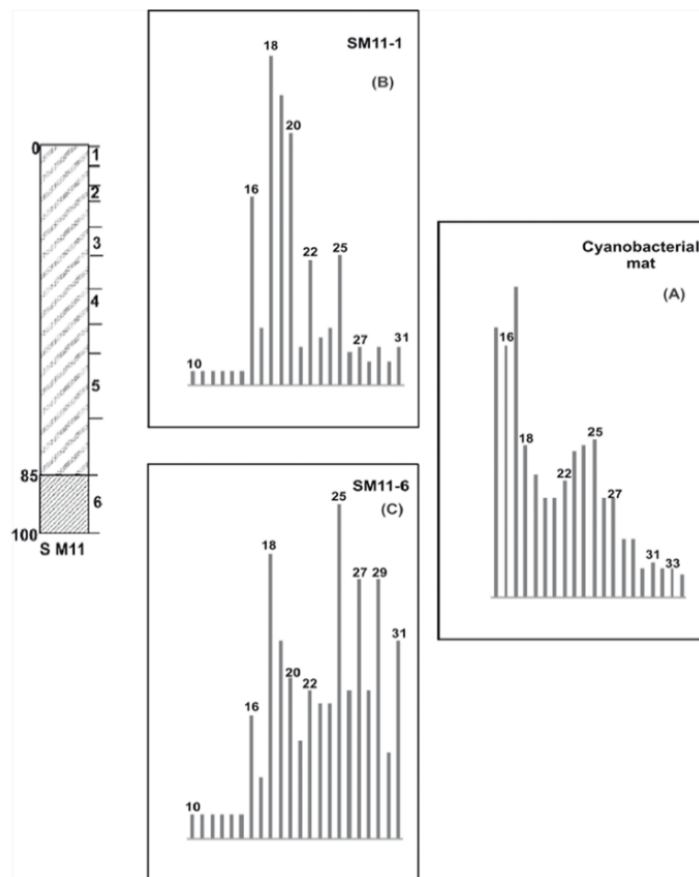


Figure II.7. Sédimentologie et distribution des n-alcanes dans le tapis de cyanobactéries (A) et dans les faciès limono-sableux (B) et sablo-limoneux (C) du profil SM11 (Chairi et al.,2010).

De plus, contrairement au profil SM8, les hydrocarbures du tapis ne sont pas prédominants dans les alcanes des sédiments sous-jacents. En conséquence, dans le profil SM11, les hydrocarbures générés in situ à partir du tapis de cyanobactéries apportent une contribution relativement mineure à la fraction alcane. En fait, les n-alcanes dans les sections supérieures du profil SM11, c'est-à-dire dans les faciès limono-sableux, présentent une distribution unimodale avec un maximum à C18–C20 et une certaine prédominance impaire/paire pour les composés à chaîne longue C25 – C31 (Fig.II. 7B). Cette distribution reflète une contribution majeure des alcanes d'origine bactérienne, ainsi qu'une contribution substantielle des hydrocarbures cireux modérément dégradés des plantes supérieures. Ces derniers résultent de détritiques rejetés par l'oued Soltane qui influencent directement la zone SM11 et des Phragmites poussant dans la zone. Cependant, l'ancienne source devrait prédominer puisque les alcanes produits par les phragmites présentent des maximums en C27 et C29 (Ogura et al., 1990 ; Ficken et al., 1998), alors que, ces deux composés ne sont pas particulièrement abondants ici. Les n-alcanes dans le faciès sablo-limoneux à la base du profil

SM11 présentent une distribution bimodale (maximum à C25 et à C18) avec une prédominance paire/impair dans les longues chaînes (Fig.II.9 C). La comparaison avec les faciès silto-sableux sus-jacents montre globalement le même type de sources pour les n-alcanes. Cependant, deux différences quantitatives marquées apparaissent : les composés à longue chaîne présentent une abondance relative beaucoup plus élevée et une prédominance impair / paire plus prononcée (CPI 2.1 au lieu de 1,75 dans la gamme C24-C31). Ces caractéristiques indiquent une plus grande contribution des n-alcanes des cires végétales supérieures et un degré moindre de dégradation bactérienne pour ces hydrocarbures dans les faciès sablo-limoneux. Comme discuté ci-dessus, ce faciès s'est déposé lorsque la sebkha était plus large et que la zone SM11 n'était probablement pas exclusivement influencée par les apports de l'Oued Soltane.

3.4. Les n-alcanes dans les embouchures du golfe de Tunis

Deux modes de distribution différents des n-alcanes sont remarqués dans les chromatogrammes des lipides d'oued El Bey et oued Abid. Une distribution unimodale avec un maximum en C18 et une répartition centrée entre C15 et C21, sans prédominance d'imparité dans la figure (II.8 a) d'oued El Bey. La répartition des n-alcanes <C22 reflète une contribution des hydrocarbures d'origine bactérienne. La contribution des n-alcanes des cires des plantes supérieures et la dégradation par les bactéries sont exprimées par la présence modeste de composés > C22 avec une faible prédominance impair/paire dans la gamme C27 – C31 (Fig.II.8 a).

Dans la figure (II.8.b), les n-alcanes >C22 sont plus abondants et l'imparité est plus prononcée. Les n-alcanes à chaîne longue (C23 à C40) avec un maximum généralement à C29, C31 ou C33 sont typiques pour les cires épicuticulaires, (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Meyers et Ishiwatari, 1993 ; Chikaraishi et Naraoka, 2003). La longue chaîne, C23 – C40, n-alcanes dans les sédiments sableux d'oued Abid exprime une prédominance des C à nombre impair issus des plantes supérieures et une dégradation bactérienne faible. Les n alcanes <C22 sont typiques dans leur distribution que dans le cas d'oued El Bey et rappelle la distribution d'origine bactérienne trouvée dans les sédiments de la sebkha de Moknine (Chairi et al., 2010).

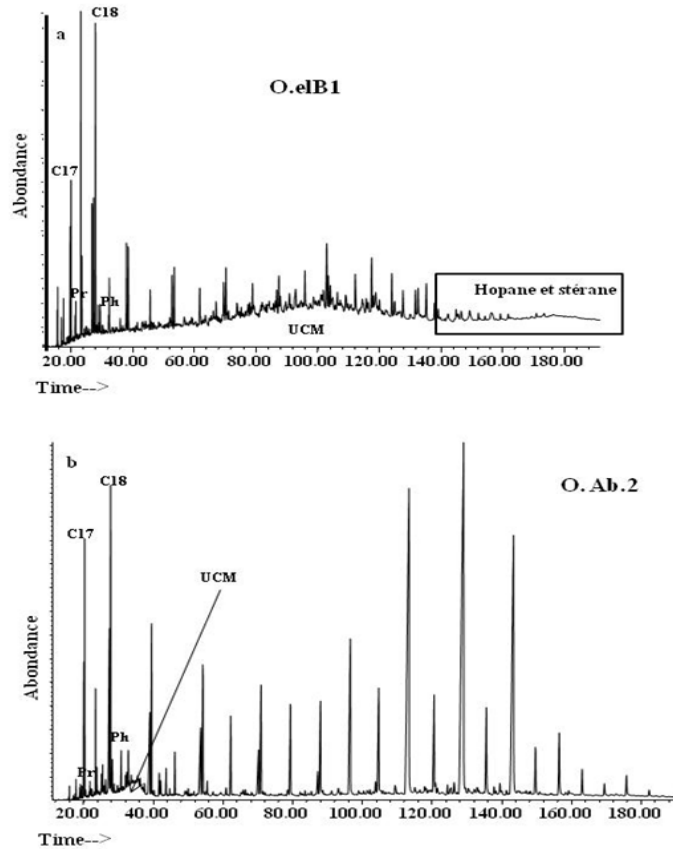


Figure II.8. Chromatogrammes des n-alcanes des sédiments aux embouchures des oueds El Bey et Abid (Mahmoud, 2018).

3.5. Isoprénoïdes

L'abondance relative d'isoprénoïdes peut servir d'indicateurs de certains précurseurs biologiques. En effet, les isoprénoïdes C25 régulier et C30 irrégulier ont été attribués à des archéobactéries (Logan et al., 2001). Cependant on ignore encore la provenance biologique de séries pseudo-homologues de 5-méthylalcanes ayant un nombre pair de carbone, 3-méthylalcanes et 2-méthylalcanes (Logan et al. 2001, Mycke et al., 1988). Des lipides bactériens cireux avec des ramifications méthyliques similaires ont été signalés par une bactérie thermophile (Pond et al., 1986). Cependant, il est tout à fait possible que ces molécules soient des artéfacts anthropiques car une troisième série majeure d'alcanes ramifiés, plus tard identifiés comme 5,5-diéthylalcanes (Kenig et al., 2005 ; Logan et al., 2001) se sont récemment révélés être dérivés de plastiques de polyéthylène souvent utilisés comme sacs d'échantillons (Brocks et al., 2008).

Les paramètres ou les rapports déterminés à partir des abondances de n-alcanes et d'isoprénoïdes peuvent également être utilisés pour donner des informations sur le paléo-environnement au moment du dépôt de matière organique. Les isoprénoïdes dérivés de la chaîne latérale phytyle, par exemple la chlorophylle peut refléter l'état d'oxydoréduction des environnements. Le pristane étant le produit d'un processus de décarboxylation en milieu aérobie, le rapport pristane/phytane (rapport Pr/Ph) dans les environnements oxydants est généralement >1 et dans les environnements réducteurs <1 (Powell et McKirdy, 1973 ; Hunt, 1996). Les rapports Pr/Ph très faibles mesurés dans la sebkha de Moknine ont été attribués à un paléoenvironnement réducteur et hypersalin (Chairi, 2004 et Chairi et al., 2010). Des tendances similaires dans les rapports Pr /Ph ont été rapportées pour les sebkhas Gotaia et Eliane (Chairi, 2010) attribuées à des conditions réductrices parallèlement à une salinité accrue des eaux.

Le rapport Pr/Ph est de 1.12 à l'embouchure des oueds Majerda et Abid où règnent des conditions oxydantes dans un sédiment sableux. Le rapport Pr/Ph passe à 0.52, dans l'embouchure des oueds El Bey et Méliane et au canal Khlij, reflète des conditions plutôt réductrices dans une vase sableuse.

Le squalane et le docosane C22 sont détectés dans la sebkha de Moknine cependant ils sont absents dans les sebkhas de Goatai et Eliane et dans les embouchures du golfe de Tunis.

3.6. Composés non résolus : UCM

La fraction hydrocarbonée saturée et insaturée non aromatique est dominée par les n-alcanes. Une contribution minimale des isoprénoïdes (phytane et pristane) est observée dans la série des alcanes ramifiés. La distribution des n-alcanes illustrée dans la figure (II.9) des trois sections des carottes SM8 et SM11, des tapis de cyanobactéries et l'embouchure d'oued Méliane (Fig.II.8. a) montre un «hump» significatif des composés non résolus (UCM). Ce dernier, généralement est le symbole d'une contamination par des produits pétroliers. Cette hypothèse sera confirmée ou non par l'étude des stéranes et hopanes dans le paragraphe «6. Triterpanes ».

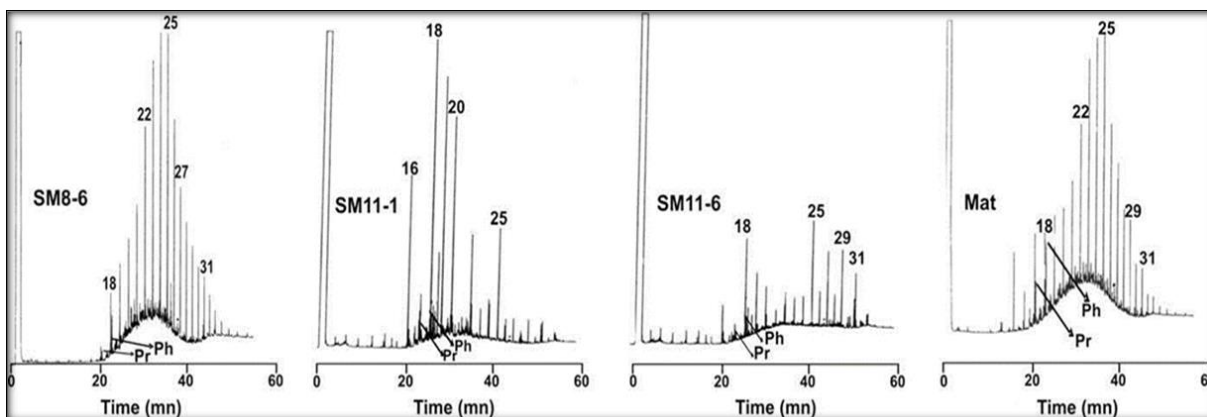


Figure II.9. Chromatogrammes des hydrocarbures aliphatiques des sections des carottes SM8 et SM11 et du tapis de cyanobactéries (Chairi et al., 2010).

La zone orientale immergée de la sebkha de Moknine où SM8 est collectée, est loin de toute pression anthropique environnementale. Par conséquent, les UCM dans les échantillons SM8 refléteraient plutôt la complexité de la communauté microbienne. Comprenant en plus des cyanobactéries, un certain nombre d'autres bactéries dans les tapis de cyanobactéries et qui sont responsables de la dégradation intense de la matière organique telle qu'observée dans les sédiments (par exemple Venkatesan et Kaplan, 1982), les sols (Quénéa et al., 2004) et les expériences de dégradation de MO en laboratoire (da Cruz et al., 2008).

4. Reconstitution paléoclimatique au moyen des n-alcanes

Les n-alcanes sédimentaires dérivant des cires des plantes supérieures ont été utilisés pour reconstituer les variations passées de la paléoclimatologie et des enregistrements de la paléovégétation par certains auteurs (Litwin et al., 2013 ; Jia et al., 2015). La cire de feuilles de plantes supérieures peut être facilement transportée sur de longues distances, son contenu ou son accumulation indique une variation paléoclimatique (Hughen et al., 2004, Zhang et al., 2006). Les variations de la végétation dans certaines régions sont fortement influencées par les variations climatiques et les gradients topographiques, car de nombreuses plantes terrestres sont fortement liées à la température et à l'humidité des environnements spécifiques. De nombreuses études ont montré que les changements de végétation sont directement associés à des changements dans les conditions climatiques locales (Takahara et al., 2010 ; Lim et al., 2013 ; Li et al., 2016, Pu et al., 2020). Cette étroite association entre les changements climatiques et les changements de végétation

a peut-être eu un effet global (Litwin et al., 2013, Pu et al., 2020) et peut-être même eu un impact sur la vie humaine pendant la période *anthropocène* (Alley et al., 2003,).

Une période caractérisée par «une influence de l'être humain sur la biosphère qui a atteint un tel niveau qu'elle est devenue une «force géologique» majeure capable de marquer la lithosphère».

Les changements de paléo-végétation ont été suivis et interprétés en termes de variation paléoclimatique à l'aide de différents proxies organiques, comme l'isotope de carbone de la matière organique ($C_{13}org$), des n-alcanes et leur isotope de carbone ($C_{13}ALK$) dans divers environnements (Zhang et al., 2004 ; Zech et al., 2012). D'autres auteurs ont utilisé des index plus faciles à déterminer et moins coûteux, cependant, il reste à discuter de tels paramètres. Les n-alcanes LMW sont plus enclins à la dégradation que leurs analogues HMW (Meyers et Ishiwatari, 1993), ce qui nécessite des processus analytiques plus performants pour des faibles concentrations de LMW. Toutefois, En raison de l'intérêt croissant pour l'utilisation des n-alcanes LMW pour la reconstitution des paléoclimats, il est essentiel que des méthodes analytiques soient disponibles, ce qui entraîne une récupération efficace et une quantification précise.

En outre, les distributions d'hydrocarbures aliphatiques sédimentaires peuvent être utilisées pour dériver une variété d'indices moléculaires, y compris l'indice de préférence au carbone (CPI), la longueur moyenne de la chaîne (ACL), la proportion de composants aquatiques (PAQ) et le rapport entre les homologues non saturés et saturés, qui sont des approximations particulièrement utiles pour des paramètres paléo-environnementaux spécifiques (Meyers, 2003 ; Ouyang et Coll., 2015). Un élément commun, à pratiquement toutes les études, est qu'ils sont basés sur l'hypothèse générale que les n-alcanes sont suffisamment résistants aux altérations postérieures à la déposition pour servir de proxies paléo-environnementaux fiables. Cette hypothèse a été bien traitée sur les zones émergée et immergée de la sebkha de Moknine (Chairi, 2018) où à travers 18 stations dans ce bassin nous avons dégagé une idée sur le climat de la région du sahel de la Tunisie.

Les résultats sont illustrés sur le tableau 2 et les index choisis ont été calculés en se référant aux formules ci-dessous.

NAR: Natural n-alkane ratio
(Mill et al., 2007)

$$\text{NAR} = \left[\frac{\sum \text{odd} (C19-32) - 2 \sum \text{even} (C20-32)}{\sum (C19-32)} \right]$$

ACL: The average chain length
(Poynter and Eglinton, 1989, 1990)

$$\text{ACL} = \left(\frac{(25C25 + 27C27 + 29C29 + 31C31 + 33C33)}{C25 + C27 + C31 + C33} \right)$$

CPI: the carbon preference index
(Cooper and Bray 1963; Cranwell 1973;
Volkman et al. 1992)

$$\text{CPI} : (1/2) \left[\frac{\sum C25-C33}{\sum C24-C32} + \frac{\sum C25-C33}{\sum C26-C34} \right]$$

TMD : Terrigenous Marine Discriminant
(Meyer, 2003, Syakti et al., 2013, Azis et al., 2016)

$$\text{TMD} : \frac{nC25 + nC27 + nC29 + nC31 + nC33}{nC15 + nC17 + nC19 + nC21 + nC23}$$

L'indice ACL est utilisé comme un indicateur pour les changements de la végétation et d'un climat plus chaud car les plantes produisent des n-alcane à chaîne longue (HMW) dans ce climat. L'ACL est très utile dans l'identification des changements environnementaux d'un écosystème particulière (Jeng, 2006). L'ACL des lipides végétaux conservés dans divers sédiments (lac, océan, sol ...) a été largement adopté pour reconstituer les changements passés du climat et de l'environnement à la fin du Quaternaire (Bai et al., 2009 ; Zhou et al., 2010 ; Huang et al., 2014, Wang et al., 2015, Chairi, 2018).

Tableau 2 : Paramètres et indices de la fraction organique des sédiments de surface de la sebkha Moknine.
Organic carbon and hydrocarbon parameters in surface sediments from Moknine sebkha (Chairi, 2018).

references	OC	EOM%OC	F1(mg/kg)	CPI	ACL	TAR	NAR	LMW/HMW	TMD	Pr/Ph	nC17/nC29	C29/C30	C27/C29
ssmk1	0,91	22	1370	1,63	28,55	0,11	0,7	0,9	0,79	1,73	4,21	1,21	0,87
ssmk2	1,22	26	1430	1,45	28,5	0,15	0,75	0,9	0,83	1,5	4,53	1,05	0,84
ssmk3	1,95	21	1470	1,46	28,45	0,12	0,71	0,9	0,79	1,7	3,75	0,98	0,82
ssmk4	1,52	23	1450	1,45	27,54	0,11	0,72	0,87	0,79	1,53	2,75	0,94	0,75
ssmk5	2,19	16	786	1,18	27,25	0,11	0,75	0,89	0,79	1,62	3,85	1,08	0,66
ssmk6	1,62	14	1900	1,39	28,1	0,24	0,71	0,89	0,9	1,45	5,3	0,76	0,66
ssmk7	4,90	19	2670	1,71	27,21	0,29	0,78	1,13	0,35	1,71	3,52	0,11	0,70
ssmk8	1,74	18	1630	1,59	27,15	0,27	0,8	1,1	0,75	0,71	1,94	0,97	0,78
ssmk9	1,13	19	1610	2,47	27,18	0,27	0,79	1,2	0,8	0,89	1,9	1,15	0,82
ssmk10	1,48	2	3700	3,69	28,55	0,29	0,78	1,05	0,69	0,38	1,83	0,98	0,87
ssmk11	0,50	6	2170	3,11	28,65	8,5	0,87	0,28	3,8	0,50	0,66	0,21	0,25
ssmk12	0,47	5	1150	3,65	28,45	9,11	0,9	0,3	4,2	0,50	0,45	0,15	0,37
ssmk13	0,52	4	1040	2,40	28,52	9,2	0,83	0,35	4,2	0,4	0,48	0,25	0,48
ssmk14	0,60	12	800	3,28	28,48	8,5	0,8	0,28	3,8	0,38	0,52	0,6	0,18
ssmk15	0,46	12	1090	3,45	28,6	9,4	0,9	0,32	4,3	0,25	0,2	0,11	0,15
ssmk16	0,74	8	910	4,00	28,65	8,45	0,82	0,15	3,8	0,32	0,23	0,18	0,38
ssmk17	0,86	12	1300	3,51	28,5	7,25	0,75	0,12	3	0,30	0,28	0,45	0,24
ssmk18	0,99	6	790	3,24	28,52	9,75	0,92	0,2	5	0,20	0,34	0,6	0,41

[OC: total organic carbon, EOM: total extract hydrocarbon, F1: aliphatic hydrocarbon fraction, CPI: Carbon preference index, TMD: Terrigenous Marine Discriminant, NAR: Natural n-alkane ratio, ACL, LMW/HMW, Pr: pristane, Ph: Phytane, C29/C30 hopane, C27/C29 steranes, nC17/nC29 alkanes]

Dans la zone émergée, le rapport NAR est proche de 1, l'index CPI varie de 3 à 4, l'index ACL est d'environ 28,5 et le rapport TMD varie entre 3 et 5. Tous les indices indiquent une contribution des composants végétaux supérieurs et une dégradation bactérienne modérée (tab.1). Les échantillons prélevés à proximité de la station d'épuration au Nord de la sebkha sont caractérisés par ces valeurs d'indice (CPI : 1,18-1,79, NAR : 0,7-0,78, TMD : 0,7-0,9, ACL : 27,21-28,55), ce qui correspond à la contribution majeure des hydrocarbures aliphatiques issus des cyanobactéries. Au Nord-Ouest, (CPI : 1,71, ACL : 27,21, TMD : 0,35, NAR : 0,78), dans la zone marécageuse (CPI : 1,05, ACL : 27,3, TMD : 0,3, NAR : 0,75) et au centre, les données des indices prouvent que la zone immergée est dominée par la biomasse originelle de la sebkha (cyanobactéries et bactéries).

CPI et ACL sont tous deux obtenus à l'aide des données sur les n-alcane dérivées de plantes supérieures. Par conséquent, la corrélation entre ces deux index devrait être positive (Jeng, 2006). Les valeurs du coefficient de de corrélation entre les valeurs CPI et ACL montre qu'il n'y a pas de

corrélation entre CPI et ACL ($r = 0,023$ dans la zone émergée et $0,25$ dans la zone submergée) ; ce qui peut être attribué au fait que CPI et ACL ne provenaient pas de la même source de plantes supérieures. Il a été également noté que lorsque deux (ou plus) n-alcanes caractérisés par des valeurs d'indice différentes ACL ou de CPI, leurs valeurs de rapport varient généralement de manière non linéaire et disproportionnée (Jeng, 2006).

Tous les indices calculés prouvent l'origine mixte de la matière organique sédimentée dans la sebkha de Moknine. L'indice ACL indique qu'environ 150 ans (1 mm / an de dépôt de sédiments dans la sebkha), le climat est aride dans cette région.

5. Triterpanes

5.1. Triterpènes pentacyclique : Hopanes

Les terpénoïdes renferment une diversité de structures dont les petites molécules sont le menthol ou les biopolymères comme le caoutchouc et dérivent à partir d'une molécule de base commune à l'ensemble des organismes vivants : l'isopentényle pyrophosphate ($H_2C=C(CH_3)-CH_2-CH_2-OP_2O_6^3$). Les triterpènes pentacycliques, sont des molécules composées de trois motifs terpéniques (soit six motifs isopréniques) agencés, soit en cinq cycles à six carbones, soit en quatre cycles à six carbones et un cycle à cinq carbones (Fig.II.10). Les hopanoïdes proviennent principalement du bactériohopane tétrol qui joue le rôle de renforçateur membranaire dans les organismes procaryotes (Rohmer, 1993 ; Ishiwatari et al., 2014). Les hopanoïdes contenant une série allant de C22 à C30 indiquent une activité microbienne (Ishiwatari et al., 2014).

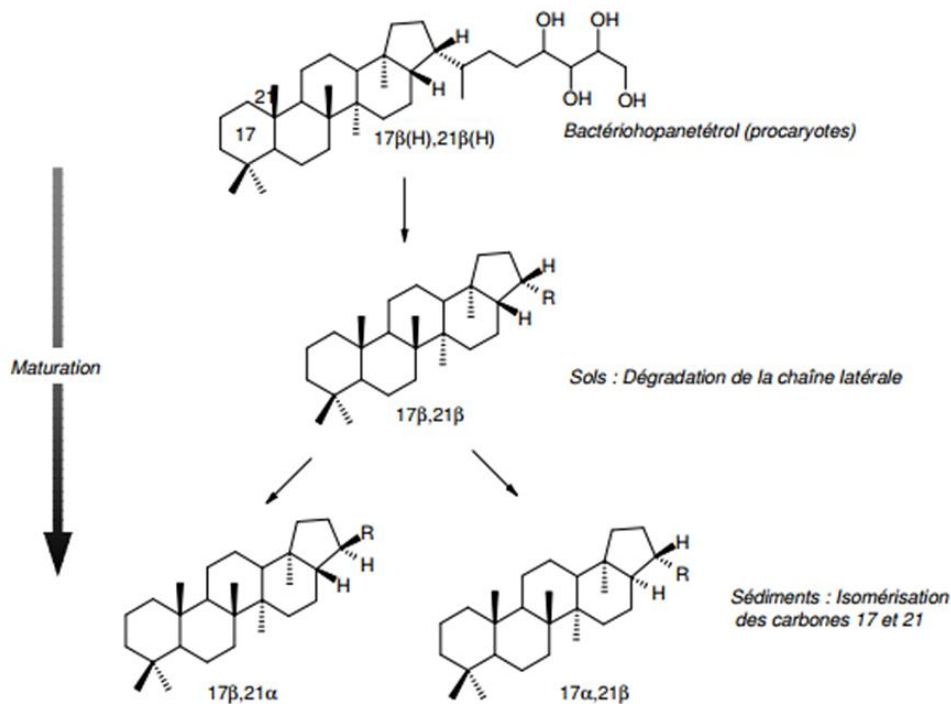


Figure II.10. Transformation des hopanes dans les sédiments (Peters et Moldowan, 1993).

- *Les hopanes dans les sédiments de la sebkha de Moknine*

On a noté la présence du squalane dans les HBI (Highly Branched Isoprenoid) des sédiments de surface et de subsurface du système hypersalin de Moknine (Chairi 2004, 2005). Par conséquent, le précurseur des hopanes est présent dans les sédiments ce qui donne un indice que ces hopanes peuvent être issus *d'une transformation diagénétique précoce ou prédiagénèse dans les systèmes évaporatoires étudiés* (Fig.II.11). De plus, si les triterpanes dans le bassin de Moknine indiquaient une pollution par des produits pétroliers, ils seraient alors montrés par le diagramme de wapels (nC17/Pr et nC18/Ph) où les échantillons étaient répartis loin de la zone de pollution dans ce diagramme (Chairi, 2004 et Chairi et al., 2006).

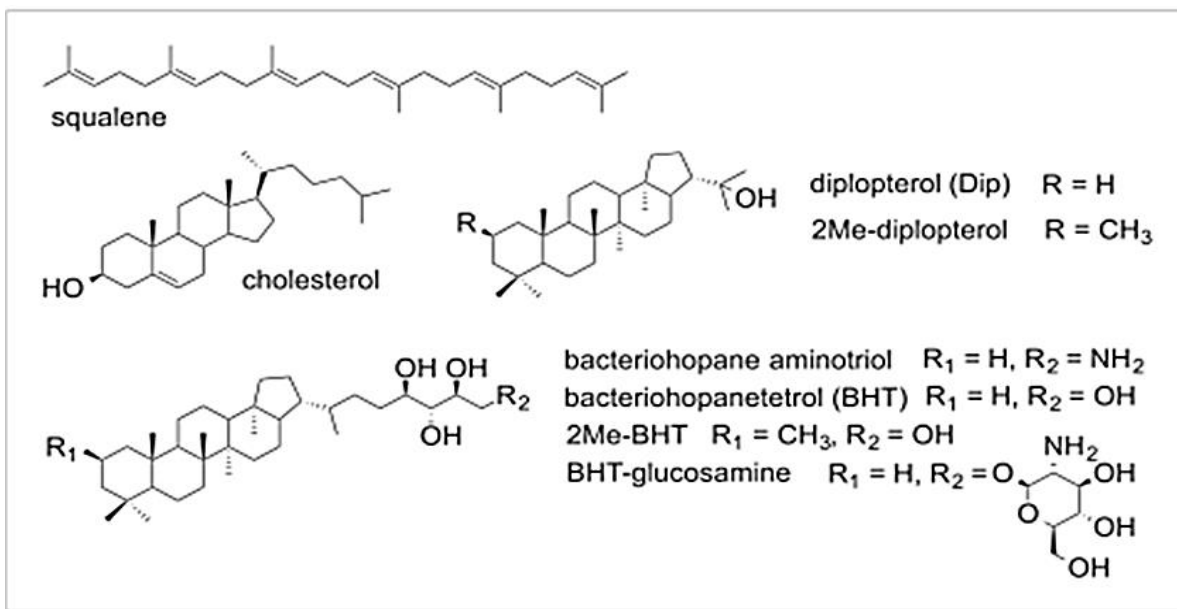


Figure II.11. Structures des hopanoïdes, cholestérol et squalène (Peters et Moldowan, 1993).

Les chromatogrammes de masse m/z 191 des fractions d'hydrocarbures saturés de tous les échantillons analysés ont montré des abondances modérées de pentacycliques. Les groupes des hopanes trouvés ont un modèle de C29-C34, centré sur le C30 avec un gradient croissant qui se remarque dans la répartition de ces composés de la périphérie vers le centre du système. La ramification est plus importante avec le gradient de salinité. Dans les sédiments de surface et les sédiments de la zone médiane, on a noté la présence aussi des composés de C27 et C28. Ces hopanoïdes sont des biomarqueurs importants pour indiquer la matière organique dérivée des bactéries (Ourisson et al., 1979). Leur composition et leur répartition sont similaires dans la plupart des échantillons et se composent principalement de C27 à C34.

Les isomères 17,21 β (H)-hopanes dans les zones émergée et submergée sont abondants avec un maximum en C29 et C30 (Chairi, 2018). La configuration 17 (H), 21 (H) trishomohopane (C33H58) est détectée uniquement dans les échantillons prélevés dans la partie de la zone immergée contaminée par des eaux usées traitées et non traitées (Chairi, 2018). La présence d'isomères 17 α (H),21 β (H) a déjà été observée dans des sols non pollués et dans des tourbes acides (Ries- Kautt et Albrecht, 1989 ; Schwoerer, 1998). Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer leur présence. L'isomérisation des biohopanes bactériens peut ne pas être spécifique aux sédiments anciens mais peut intervenir rapidement si les conditions sont favorables, par des

processus abiotiques d'isomérisation éventuellement catalysés par la matière minérale appelés encore prédiagenèse. Il est également possible que les isomères de configuration $17\alpha(H),21\beta(H)$ soient naturels, issus de certaines souches bactériennes spécifiques.

Dans la plupart des échantillons analysés, l'abondance relative de C29 hopane est généralement inférieure à celle de C30 hopane, avec des rapports C29/C30 allant de 0,11 à 0,6 dans la zone émergée et de 0,11 à 1,21 dans la zone immergée. Ce faible rapport peut s'expliquer par des sources organiques mixtes (Moldowan et al., 1985). La prédominance du C30 hopane est souvent associée aux sédiments argileux (Gürgey 1999), ce qui est en accord avec le faciès sédimentaire de la sebkha de Moknine. D'ailleurs, C29 est plus abondant sur la bordure et C30 dans le centre de la sebkha.

Dans l'enregistrement sédimentaire, le suivi des triterpènes pentacycliques hérités de végétaux supérieurs a d'abord connu une première application en termes de recherche de marqueurs stratigraphiques dans le domaine pétrolier. Ceci a notamment été le cas pour l'**oléanane** (Fig.II.12) qui permettait de dater les séries contenant cette molécule ou ses dérivés d'une période plus récente que le Crétacé Supérieur (Moldowan et al., 1994). Des travaux plus récents ont démontré que des molécules dérivant de l'oléanane étaient en fait enregistrées jusqu'au Permien. Leur occurrence dans les sédiments de cette période peut témoigner d'un ancêtre des angiospermes (Gigantoptéridé) ayant déjà la faculté de synthétiser l'oléanane (Moldowan et al., 2001). L'oléanane est alors un important biomarqueur dérivé des plantes terrestres (Peters et al., 2005, Chairi 2010, 2018) et il a été identifié dans les échantillons prélevés en périphérie et témoigne que les lipides dérivent d'une matière organique terrigène dans les sédiments des zones étudiées (Fig.II.11).

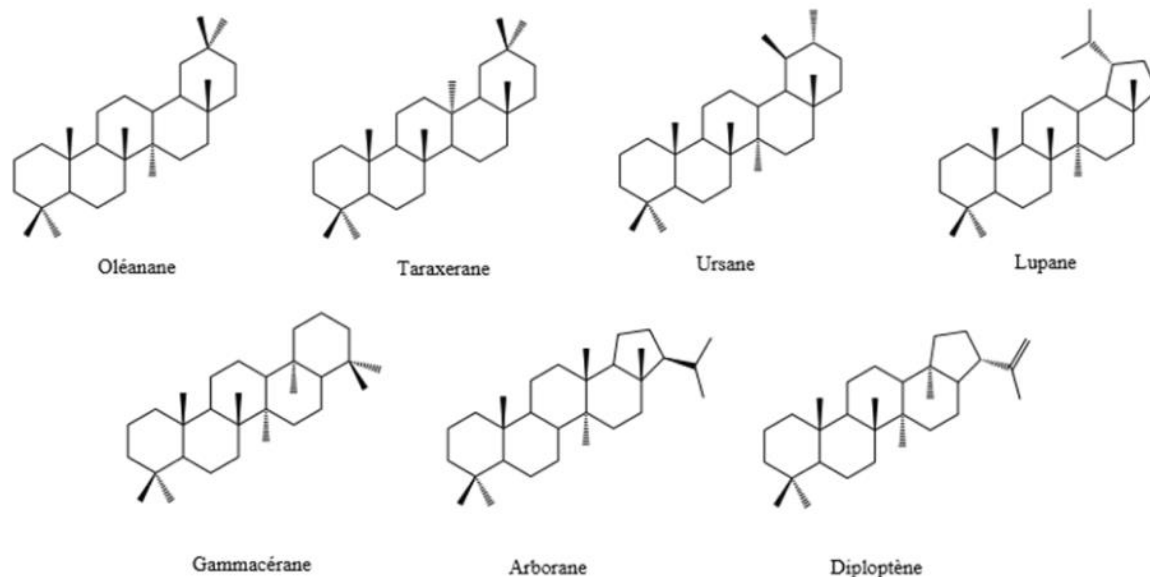


Figure II.12. Principaux squelettes des triterpènes pentacycliques utilisés en tant que biomarqueurs (Peters et Moldowan, 1993).

Mais aussi l'oléanane, triterpanepentacyclique est originaire d'angiospermes comme *Zygophyllum Album* et *Salicornia Arabica* qui sont abondants à la périphérie des sebkhas de Moknine, Gotaia et Eliane. En effet, le 18 (H)-Oleanane est le bioindicateur ou fossile moléculaire idéal pour suivre la lignée des angiospermes en raison de sa présence relative et de sa concentration relative (aussi appelée indice d'oléanane) dans les sédiments du Crétacé et du Tertiaire (Peters et al., 2005, Walter et al., 2017).

- *Les terpanes dans les embouchures des oueds Méliane et El Bey*

Les biomarqueurs indicateurs d'une pollution d'origine pétrogénique sont présents dans les échantillons de l'embouchure de l'oued Méliane et oued El Bey. On a noté la présence de terpanes (tetracycliterpanes and pentacyclitriterpanes (C21 à C35) et était prouvée par l'indice $Ter/Tm + C29 + C30$ faible, qui indique l'abondance des hopanes issus d'une catagenèse. De surcroît, l'abondance de C30 hopane par rapport à C29 appuie la présence d'une pollution par des produits pétroliers dans ces sédiments.

Les homohopanes possèdent la configuration naturelle 22R alors que la configuration 22S possède une stabilité thermodynamique légèrement plus élevée. La configuration naturelle des hopanoïdes bactériens est 17 (H), 21 (H), 22R, alors que leur maturation au cours de la diagenèse conduit à la formation des isomères thermodynamiquement plus stables 17 (H), 21 (H) et 17 (H), 21 (H) (Van Dorsselaer et al., 1977 ; Ourisson et al., 1979). Ces isomères sont donc caractéristiques de

sédiments anciens ayant atteint un degré de maturité élevé. La configuration du carbone 22 peut également être modifiée, ce qui se traduit par des mélanges d'épimères 22R et 22S (Ries-Kautt et Albrecht, 1989) pour les composés de plus de 29 atomes de carbone ce qui était remarqué dans les sédiments des embouchures de Méliane et El Bey. Cependant, nous avons aussi trouvé des hopanes d'origine biologique mais en pourcentage plus faible, tel que, le diploptène (D : C₃₀H₅₀) issu des membranes plasmiques des procaryotes, et le gammacéranne (G C₃₀H_{52m} Fig.3.11) généralement associé à une origine bactérienne (Damste et al., 1995, Chairi, 2018).

5.2. Les stéranes

À partir des tritéroïdes découle un autre groupe de lipides qui sont les **Stéroïdes**. "Le terme stéroïde est employé pour désigner toutes les substances structurellement apparentées aux stérols et acides biliaires dans la mesure où ils possèdent le système cyclique du perhydro-1,2-cyclopentanophenanthrène". Les stéroïdes peuvent être regroupés selon leur fonction sous quatre grandes catégories : les constituants membranaires, les acides et sels biliaires, la vitamine D et ses précurseurs et enfin les hormones (Nes et McKean, 1977 ; Banthorpe, 1994 ; Yeagle, 1985 ; Baudin 2020). Les stéranes sont issus de la transformation au cours de la diagenèse des stérols présents dans les membranes lipidiques d'un grand nombre de végétaux supérieurs et d'algues (Volkman, 2003, 2005 ; Finck, 2003, Ishiwatari et al., 2013 ; Baudin, 2020). Ils présentent une grande variété de structures (Fig.II.13), reflétant la diversité des stéroïdes existants, ce qui fait de cette famille de biomarqueurs, l'une des plus appréciées pour l'étude des environnements de dépôt et de corrélations huile/huile et huile/roche-mère (Seifert, 1977 ; Volkman, 1986 ; Peters et Moldowan, 1993 ; Baudin 2020).

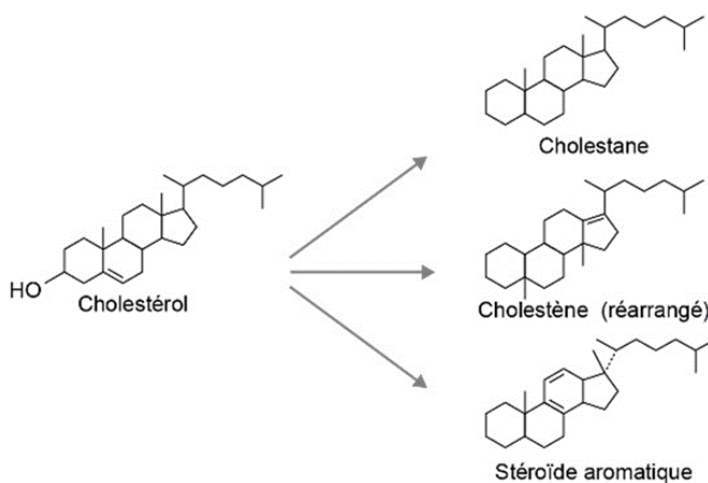


Figure II.13. Structure d'un stéran et son précurseur biologique (Baudin, 2020).

L'abondance de stéranes à chaîne courte dépend de l'origine de la matière organique (Ishiwatari et al., 2013). Ils semblent particulièrement abondants dans les environnements carbonatés (Mello et al., 1988 ; Requejo et al., 1994) et hypersalins (ten Haven et al., 1985).

- *Les stéranes dans les zones humides étudiées*

Systemes évaporatoires :

Des stéranes réguliers en C27, C28 et C29 sont détectés dans les sédiments des systèmes évaporatoires étudiés (Chairi, 2010 et Chairi, 2018). Les sédiments de surface sont plus riches en C27 et ses dérivés méthylés. On note ainsi le cholestane - C27, le methylcholestane- C28 et le ethylcholestane - C29. Les sédiments déposés au centre de ces systèmes renferment plus de C29 et le rapport C27/C29 est <1 indiquant une abondance du caractère terrestre ou des plantes supérieures lignifiées. Le C27 abondant au Nord et à l'Est de la sebkha de Moknine et dans la saline de Baghdadi, est associé à une abondance d'une contribution phytoplanctonique. La présence de C28 indique plutôt l'existence d'algue d'origine lacustre. Cependant pour le C29, Volkman en 1986 note que certains organismes marins sont à l'origine du stérane en C29 réguliers et Nichols et al., en 1990 ont montré qu'une large quantité d'un stérol en C29 est produite par des diatomées suite au bloom printanier dans les eaux antarctiques.

Embouchures du golfe de Tunis :

Les analyses GC-MS des stéranes réalisées au laboratoire de géochimie organique à l'ETAP ont révélé la prédominance de stéranes réguliers en C27 à C30 avec une abondance en C27 et C29 et un rapport C27/C29 de l'ordre de 0.97 en moyenne dans les échantillons des embouchures (Méliane et El Bey) du golfe de Tunis. D'après Logan et al., (1997), les stéranes réguliers ne manifestant qu'une légère abondance des stéranes en C27 ou en C29, sont généralement caractéristiques des huiles d'origine marine. La présence de ces stéranes montre que les sédiments des embouchures de Méliane et El Bey sont pollués par des dérivés de pétrole qui proviennent des rejets non traités dans ces oueds et/ou des rejets des stations d'épurations !...

5.3. Terpanes tricycliques

Les terpanes tricycliques sont reconnus dans des séries géologiques la première fois par Anders et Robinson en 1971 à l'aide de la spectrométrie de masse où des composés en C25 sont détectés dans les schistes bitumineux de Green River. Depuis, les terpanes tricycliques ont été trouvés dans un certain nombre d'extraits de sédiments et de pétrole (Seifert and Moldowan 1979 ; Aquino Neto et

al., 1983, 1986 ; Zumberge, 1983 ; Heissler et al., 1984), avec une série s'étendant de C19 à C25 (Moldowan al., 1983). Ils sont considérés être utiles dans les études de corrélation en pétrole ainsi que les huiles biodégradées (Seifert and Moldowan, 1979 ; Zumberge, 1983, 1987). Leurs structures ont été suggérées par Ekweozor et Strausz (1982) sur la base de données spectroscopiques et simultanément prouvées par synthèse (Aquino Neto et al., 1982 ; Heissler et al., 1984 ; Chicarelli et al., 1988).

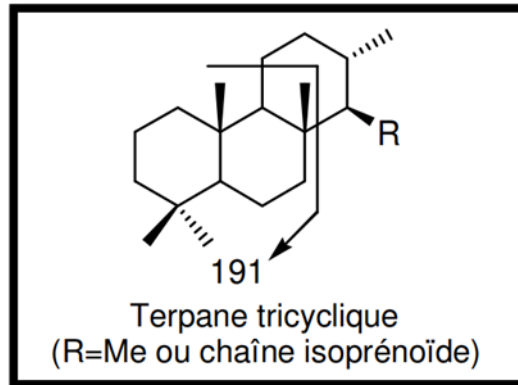


Figure II.14. Structure des terpanes tricycliques d'après Peters et Moldowan, 1993.

Les terpanes tricycliques (Fig.II.14) ont été identifiés au début dans la gamme C19-C30 (Aquino Neto et al., 1983, Heissler et al., 1984), mais cette série peut s'étendre jusqu'à C45 d'après Moldowan et al., (1983). Un autre aspect intéressant de cette famille d'hydrocarbures est que, contrairement à d'autres biomarqueurs communs, ils sont peu caractérisés dans les sédiments récents et anciens (Baudin, 2020). Récemment, la caractérisation des terpanes tricycliques dans les extraits tasmanites a montré qu'ils constituent les principaux constituants de la fraction hydrocarbonée des échantillons de Tasmanie (Aquino Neto et al., 1989 ; Simoneit et al., 1986, 1990 ; Volkman et al., 1990). La relation entre tasmanites et une plus grande abondance de terpanes tricycliques a été soutenue par des analyses d'échantillons alaskiens et brésiliens (Aquino Neto et al., 1989).

- *Les terpanes tricycliques dans les systèmes étudiés*

Les triterpanes sont aussi présents dans les échantillons prélevés dans les sebkhas (Chairi et al., 2010 ; Chairi, 2018) et les embouchures du golfe de Tunis (Méliane et El Bey). Leur distribution s'étend entre C18 et C35 (Fig.II.15) dans les sebkhas. Dans les embouchures de Méliane et El Bey une série de terpanes tricycliques dont le nombre de carbone varie de C21 à C29 ont été relevés sur

les fragmentogrammes de masse m/z 191 (Fig.II.16). Ils sont maintenant connus pour être omniprésents comme les hopanes dans les sédiments (Seifert et Moldowan, 1979 ; Aquino Zumberge, 1983 ; Ishiwatari et al., 2013) et sont utilisés comme biomarqueurs à faible maturité (Aquino Neto et al., 1986), dans les études de corrélation des hydrocarbures (Seifert et Moldowan, 1979 ; Zumberge, 1983, 1987), ainsi que dans les corrélations stratigraphiques.

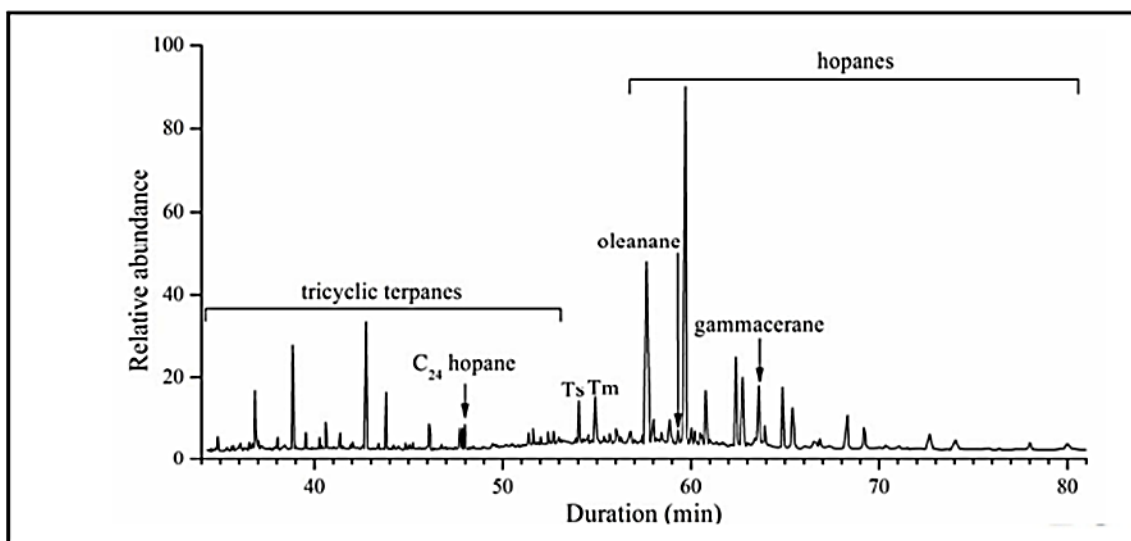


Figure II. 15. chromatogramme des terpanestricycliques et hopanes (Chairi, 2018).

La présence de ces biomarqueurs (Fig.II.15 et 16) dans les sédiments de milieux différents (sebkha et embouchures) montre qu'ils sont ubiquistes et suggère une origine bactérienne ou algale. Cependant, la nature des organismes dont dériveraient les précurseurs biologiques de cette famille de composés n'a pas été, jusqu'à présent, établie avec certitude. Ils peuvent résulter d'une cyclisation encore inconnue de polyprénols dans des microorganismes. Probablement, ils peuvent être issus d'une cyclisation d'isoprénoïdes acycliques réguliers en tricyclohexaprénol par un processus enzymatique (Ourisson et al., 1982 ; Aquino Neto et al., 1983), qui seraient réduits en terpanes tricycliques au cours de la diagenèse.

Dans la reconstitution paléoenvironnementale, l'abondance des terpanes tricycliques C22 prouve que les huiles sont plus matures et qu'elles proviennent principalement des roches carbonatées (Wapels and Machitara, 1991 ; van Grass, 1990) et les terpanes tricycliques C21, C23 à C28 indiquent plutôt que les huiles dérivent de la matière organique terrestre (Peters et al., 2005, Walter et al., 2017). Dans les sédiments étudiés on a noté la présence de C23 qui un indicateur d'une matière organique immature et une abondance de C25 dans la sebkha d'Eliane et C18 pour la

sebkha de Gotaia. La présence des tricycliques terpanes suggère un environnement hypersalin ainsi qu'une origine microbienne et algale des précurseurs des triterpanes (Chairi, 2010, Ishiwatari et al., 2013). Les terpanes tricycliques dont le nombre de carbone varie de 19 à 45 ont été identifiés dans les sédiments et pétroles (Aquino Neto et al., 1982, Moldowan et al., 1983, Heissler et al., 1984, Ishiwatari et al., 2013). Leur origine biologique la plus satisfaisante soit une source microbienne (Heissler et al., 1984).

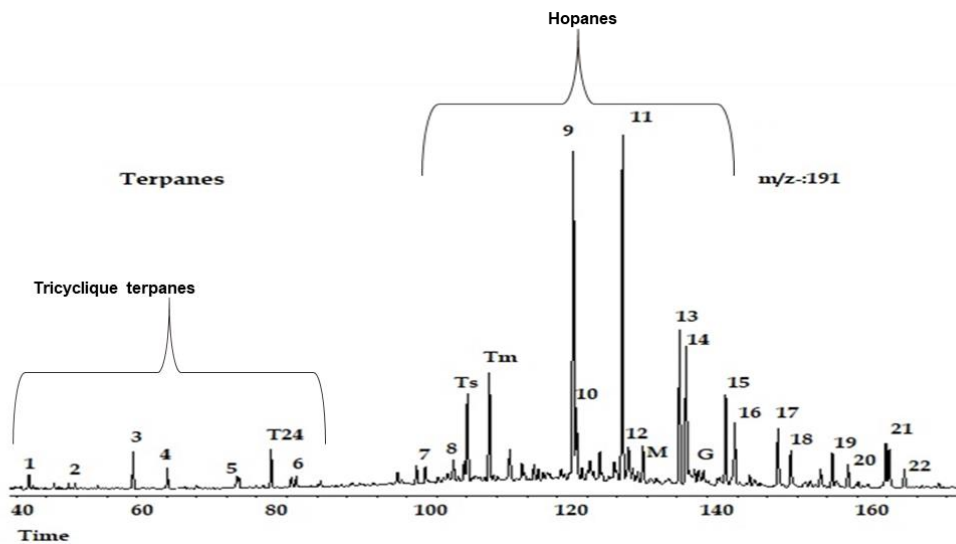


Figure II.16. Fragmentogramme (ion 191) des triterpanes dans les embouchures de oued Méliane (Saidi, 2019) et oued El Bey (Mahmoud, 2018).

Thème 2 : Les biomarqueurs indicateurs de traçage de la pollution

I. Alkylbenzènes

L'analyse des n-alkylbenzènes a fait l'objet d'une attention particulière car ces composés aromatiques substitués à chaîne droite ne semblent pas avoir de précurseurs logiques dans les organismes vivants, contrairement aux alkylcyclohexanes et aux alkylbenzènes à chaînes latérales isoprénoïdes qui eux dérivent des caroténoïdes (Hall et Douglas 1983, Summons et Powell, 1987, Magam et al., 2009 ; Liu et al. 2013 ; Martin et al., 2014 ; Alkhadher et al., 2015, 2020). Gallegos (1981) a trouvé des séries homologues d'alkylbenzènes à longue chaîne dans les produits de pyrolyse de trois charbons. Williams et al., (1988) ont trouvé les mêmes alkylbenzènes à des concentrations relativement élevées dans les pétroles bruts de West Texas Midland et du Michigan.

Des biomarqueurs monoaromatiques linéaires ont été décrits dans la fraction soluble des échantillons géologiques dans des paléoenvironnements carbonatés-évaporitiques avec une réduction abondante des sulfates, comme les pétroles bruts d'Espagne (Albaigés et al., 1986, Grimalt et al, 1991) et du Guatemala (Connan et al., 1986). Des squelettes linéaires d'alkylbenzène (LAB) et d'alcénylbenzène ont également été décrits dans la fraction de pyrolysats de kérogènes de type III (Sinninghe Damste' et al., 1992). Des Iso- et anteiso-alkylbenzènes ont été décrits dans un bassin salin par Sinninghe Damste' et al., (1993).

Une série d'alkylbenzènes ramifiés a été identifiée au cours des études sur les lipides neutres de *Thermoplasma* et de *Sulfolobus* (Holzer et al., 1979). Tous les composés se sont avérés être des alkylbenzènes monosubstitués avec des pics de base à $m/z = 91$, à l'exception de l'isomère para, dont le fragment majeur à $m/z = 105$. Les points de ramification des chaînes latérales alkyliques peuvent être déterminés à partir du modèle spectral de masse, puisque le clivage se produit préférentiellement à des positions adjacentes à un groupe méthyle.

Les caroténoïdes sont des pigments qui sont des composants omniprésents de la biosphère, présents dans les plantes continentales et dans les algues et les bactéries (Liaaen-Jensen, 1978, Liaaen-Jensen et al., 1982, Summons et Powell, 1987). Ces composés ont été trouvés dans des sédiments anciens et récents provenant de différents environnements (Schwendinger et Erdman, 1963, Anders

et Robinson, 1971, Jiang et Fowler, 1986), à la fois lacustres et marins et seront à l'origine des alkylbenzènes/alkyltriméthylbenzènes (Sinninghe Damsté, 1993, Motteran et al., 2017).

Les LAB peuvent provenir de sources de pollution comme les eaux usées traitées (Ishiwatari et al., 1983, Vivian, 1986, Takada et Eganhouse, 1998, Eganhouse, 2004, Isobe et al., 2004, Corada-Fernández et al., 2018). Ils constituent l'ingrédient principal dans la fabrication des alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS), qui sont utilisés comme tensioactifs anioniques dans les formules commerciales pour les détergents ménagers (Ishiwatari et al., 1983, Takada et al., 1992, 1994, Eganhouse, 2004, Mungray et Kumar, 2009, Corada-Fernández et al., 2018).

1. Les alkylbenzènes dans la sebkha de Moknine

J'ai isolé les hydrocarbures aromatiques par gravimétrie dans mes travaux de thèse pour obtenir des informations sur les origines et les mécanismes de transformation de la matière organique dans le système évaporatoire de Moknine. Dans mes travaux postérieurs, j'ai identifié les différents composés et isomères afin de trouver des indicateurs de pollution (par le pétrole et/ou par les eaux usées), un indicateur de l'environnement hypersalin ainsi que les mécanismes de transformation rapide de la matière organique dans les sédiments récents. La fraction aromatique des échantillons prélevés dans le secteur nord-ouest de la sebkha de Moknine est composée d'alkylbenzènes. Ces composants sont largement répandus dans les fractions d'hydrocarbures aromatiques.

Une distribution similaire des alkylbenzènes est déterminée dans différents profils du Nord de la sebkha de Moknine. Un certain nombre de séries homologues avec des chaînes latérales n-alkyl ont été identifiées. La concentration et la distribution des hydrocarbures aromatiques sous forme d'alkylbenzène linéaire (LAB) sont variées dans ce système. La concentration élevée dans SM9 indique un rejet intensif des eaux usées dans le bassin de Moknine. Les rejets directs des eaux usées non traitées dans l'oued Soltane sont la principale source d'augmentation de la concentration des LAB au Nord de la sebkha (SM11). Les faibles concentrations, au Nord-Est (SM8) en partie médiane (SM10) et au centre (SM12) sont l'expression d'une origine biogénique des LAB (cyanobactéries, halophiles). La distribution de LAB est contrôlée par l'intensité des apports d'eaux usées et le transport latéral et la dilution des particules.

Les chromatogrammes ont montré la présence de séries homologues de n-alkylbenzènes allant dans la plupart des échantillons de C18 à C22 et parfois, des pics de C23 à C31. La quantité d'alkylbenzènes diminue progressivement dans la gamme C23-C31 (Fig. III.1.). Cette distribution

s'explique par la faible diversité biologique dans les milieux hypersalins (Evans et Kirland, 1988). La sebkha de Moknine sous l'effet de l'évaporation totale de ses eaux en saison chaude ne développe que les cyanobactéries et certaines algues (Chairi, 2005, 2006, 2010), quant aux plantes halophiles sont plus abondantes en périphérie à l'Est et à l'Ouest de ce système.

Le pic de base à m/z 91 dans les spectres de masse indique que le noyau benzénique n'est substitué que par une longue chaîne latérale alkyle qui peut être ramifiée en fonction du temps de rétention des composants.

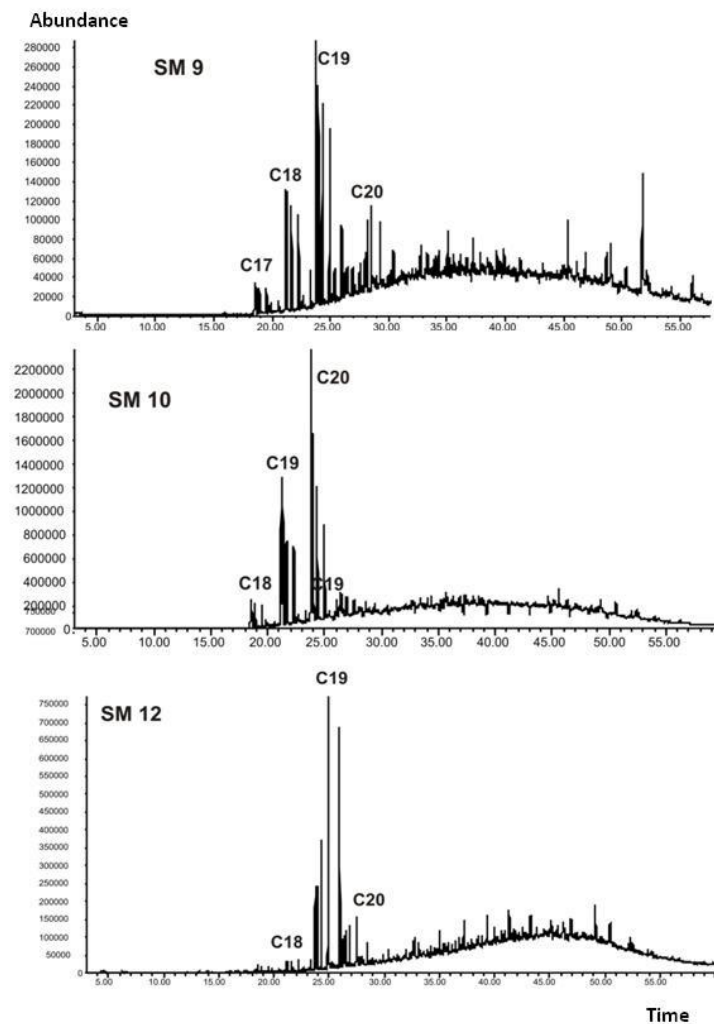


Figure III.1. Fragmentogrammes (ion 91) des alkylbenzènes linéaires dans le secteur nord-ouest de la sebkha de Moknine (Chairi et al., 2010).

Les n-alkylbenzènes ont des longues chaînes alkyles dans la gamme de C12 à C25 avec un maximum à C13. Tous les échantillons sont dominés par des alkylbenzènes linéaires que l'on pense être formés par cyclisation et aromatisation de précurseurs possédant des squelettes à chaînes linéaires. Ils sont substitués à différentes positions (1, 3, 4, 5, 6 et 7) et proviennent, ou sont des lipides transformés par diagenèse (Fig.III.2).

2. Origine des alkylbenzènes

En général, il est admis que les acides gras dérivés d'organismes biologiques sont probablement des précurseurs de l'alkylbenzène dans les sédiments par des réactions bien connues de déshydratation sédimentaire et de cyclisation (Ostroukhov et al., 1983, Sinninghe Damsté et al., 1992, Hartmann et al., 2000). Un autre mécanisme pour la formation d'hydrocarbures alkylaromatiques est décrit par Williams et al. (1988) à partir d'expériences de composés modèles impliquant l'alkylation de composés monoaromatiques et cyclohexylés avec des alcools primaires à longue chaîne. Byers et Erdman (1983) ont montré qu'une dégradation à basse température du β -caroténoïdes conduit à la production d'alkylbenzènes et d'alkylnaphtalènes de bas poids moléculaire. Enfin, d'après Connan et al., (1986), une concentration anormale de pentadécylbenzène a été le résultat d'une contribution d'une source biologique spécifique dans les faciès carbonate-anhydrites d'un environnement de sebkha. Dans le cas de la sebkha de Moknine ; la zone polluée qui a reçu des eaux usées traitées (SM9) et non traitées (SM11) montre la même distribution d'alkylbenzène dans les sédiments plus profonds mais les sédiments de surface sont caractérisés par l'abondance de C19 et C20 qui composent la majeure partie des LAB. Dans les sédiments de surface ces composés auront probablement une double origine. Une partie est issue d'une source biogénique et une autre partie provient des détergents riches en LAS et transformées en LAB. En effet, dans des conditions de réduction les LAS se transforment en LAB (Matthijs et al., 1999 ; Mungray et al., 2009). De nombreuses études ont été menées pour déterminer la concentration des LAS dans les eaux des systèmes après évacuation des effluents traités (McAvoy et al., 1993, Trehy et al., 1996, Mungray et al., 2009). Les concentrations de LAS dans l'eau du système dépendent du pourcentage d'élimination aux STEP, de la sorption, de la sédimentation des solides et de la dégradation des cours d'eau (Takada et al., 1992, Mungray et al., 2009). Tous les STEP aérobies éliminent environ 99% de LAS et finalement une très faible concentration de LAS est déchargée dans le système (Moreno et al, 1994 ; Mogensen and Ahring, 2002). Cependant dans le cas de Moknine, un enrichissement en LAB dans les sédiments de surface à la périphérie nord

est probablement dû aux rejets des eaux usées. Celles-ci ne s'accumulent que sur la périphérie, n'atteignent pas la zone centrale de la sebkha et leur infiltration était limitée à la surface (25 cm).

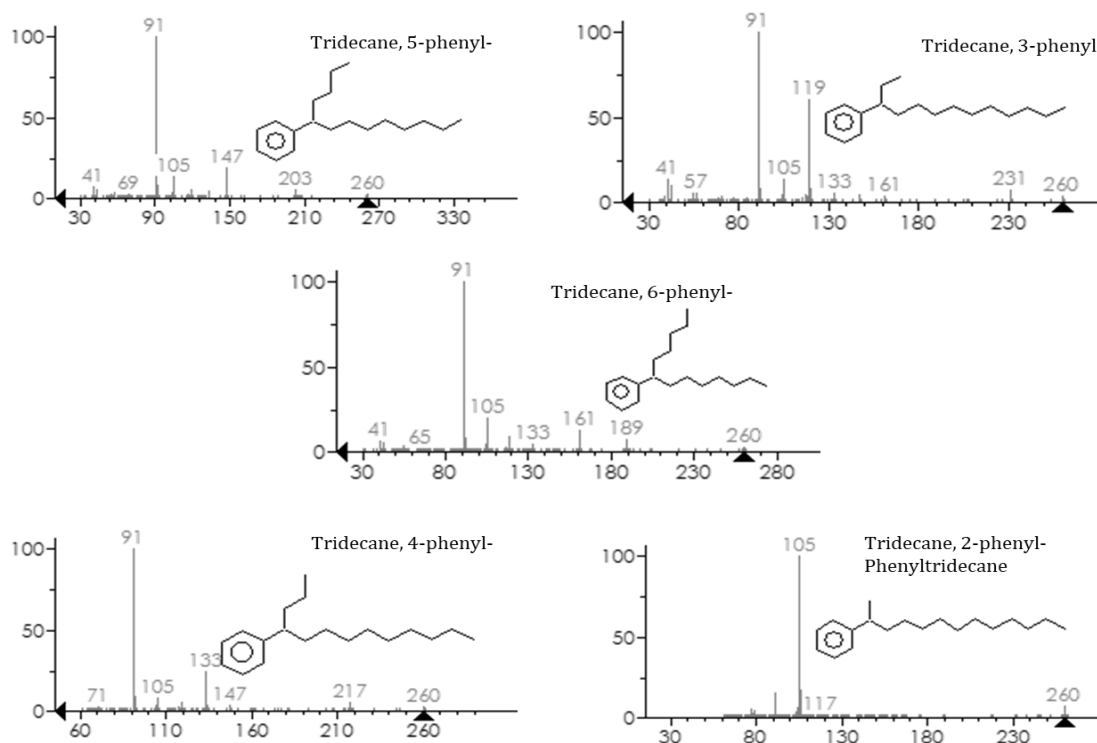


Figure III.2. Les isomères de l'alkylbenzène linéaire en C19 détectés dans les sédiments de la sebkha de Moknine (Chairi et al., 2010).

3. Les isoprényl alkylbenzènes

Les isoprényl alkylbenzènes sont également présents et sont plus abondants dans les sédiments au centre de la sebkha que sur la périphérie. Deux composés de benzène isoprénoïdes sont identifiés et caractérisés par un pic de base à 105 et 119 et des ions moléculaires correspondants à m/z 260 et 274. Le premier est en C19 (1-méthyl-4-dodécylbenzène et 1-éthylundécylbenzène ou 3-phényltridécanes (Fig.III.2.) et le deuxième en C20 (1-méthyl-4-tridécylnzène). Ces composés pourraient être formés par cyclisation d'hydrocarbures substitués par des isoprénoïdes (Gorchs et al., 2003). La salinité semble avoir exercé un effet significatif sur les distributions et les abondances de ces composés. Les concentrations les plus élevées de benzènes isoprénoïdes se trouvent dans les sédiments argileux déposés au centre qui sont associés à une forte concentration d'halite. Ce minéral évaporitique constitue l'unique composant de surface dans le centre et la zone médiane où il est présent à 100% mais précipite en petite quantité à la périphérie, où l'halite est d'environ 2% dans SM9 et 9% dans SM8 (Chairi, 2004, 2005). Dans ce contexte, les archéobactéries halophiles

sont suggérées comme source de phytanylbenzène sédimentaire (Sinninghe Damsté et al., 1988 ; Sinninghe Damsté et al., 1993). Elles n'ont probablement pas contribué de façon importante à l'apport de matière organique sédimentée dans ce système hypersalin car le caractère terrestre du stock organique et celui des cyanobactéries sont plus imposants (Chairi et al., 2010).

Le 1-méthyl-4-dodécylbenzène (C19) est plus abondant au centre et dans la zone moyenne que le 1-méthyl-4-tridécylbenzène (C20). L'alkylbenzène C20 a été décrit dans les schistes noirs (Vinks et al., 1997) cependant le C19 n'est pas décrit par les auteurs dans une autre étude. L'origine des alkylbenzènes contenant une chaîne isoprénoidale est une réduction des quinones (Blumer, 1965). Les quinones ont été largement observées dans les plantes supérieures, les algues, les cyanobactéries, les archaebactéries et les levures (Grochs et al., 2003). Dans la sebkha de Moknine, les alkylbenzène isoprénoides dérivent d'algues et/ou de cyanobactéries. En effet, en comparant la position du groupe isoprényle au groupe méthyle dans le cycle aromatique ; il se dégage une structure similaire des phytanyl benzènes et des quinones naturelles (Gorchs et al., 2003).

4. Conditions environnementales

La présence de phénylbenzène dans le système de Moknine est liée à des paléoenvironnements très réducteurs. Les conditions réductrices se développent dans les sédiments de surface (25 cm) du système évaporatoire de Moknine et se maintiennent dans les profils sédimentaires. Ces conditions s'expliquent par le taux du soufre élémentaire omniprésent dans les fractions lipidiques (Chairi, 2004). Le soufre est présent à forte concentration dans les sédiments de surface, diminue avec la profondeur et n'est pas détecté dans les sédiments profonds à la périphérie. La périphérie est caractérisée par des dépôts de sable où des conditions oxiques sont développées (Chairi, 2005) excepté le bord nord. Les conditions anoxiques développées dans cette zone peuvent s'expliquer par l'enrichissement en argile et en matière organique provenant des bassins de la station d'épuration. Au nord-est (SM8), les conditions anoxiques dans les sédiments périphériques sont causées par les marécages. La fraction lipidique est en moyenne de 24% OC et dérivée de l'activité des cyanobactéries. Celles-ci sont la source essentielle d'hydrocarbures aliphatiques et d'alkylbenzènes dans le profil SM8 (Chairi et al., 2010).

II. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

"Délinquance environnementale" un terme qui commence à être utilisé pour montrer les risques de la pollution par les polluants organiques persistants (POPs), tel que, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les HAP ont trouvé une place privilégiée dans la problématique de la pollution de l'environnement. Ils font partie des Polluants Organiques Persistants (POPs), définis par le protocole d'Aarhus (1998) et la convention de Stockholm (2001), deux traités internationaux dont l'objectif commun était de limiter les émissions de ces molécules capables de s'accumuler dans les différents compartiments de l'environnement et susceptibles d'être nocives ou toxiques pour la santé humaine et les ressources naturelles. Depuis 2004, ces HAP font l'objet de réglementations plus strictes et doivent être obligatoirement pris en compte dans la surveillance de l'air (directive européenne 2004/107/CE) (JOUE, 2004). Les HAP sont une famille de molécules constituées de carbone et d'hydrogène assemblés en cycles benzéniques fusionnés, chacun composé de 5 ou 6 atomes de carbone pouvant être substitués. Dans l'environnement, les HAP composés de 2 à 7 noyaux aromatiques sont les plus présents et les plus mobiles (Neff, 1979, Latmir et al., 1999, Golobocanin et al., 2004, Zhou et al., 2005 Mahler et Massei, 2007, Yunker et al., 2012, Baltrons et al., 2018) dont le plus simple est le naphthalène. La formule des principaux HAP non substitués classiquement étudiés est représentée sur la Figure III.3.

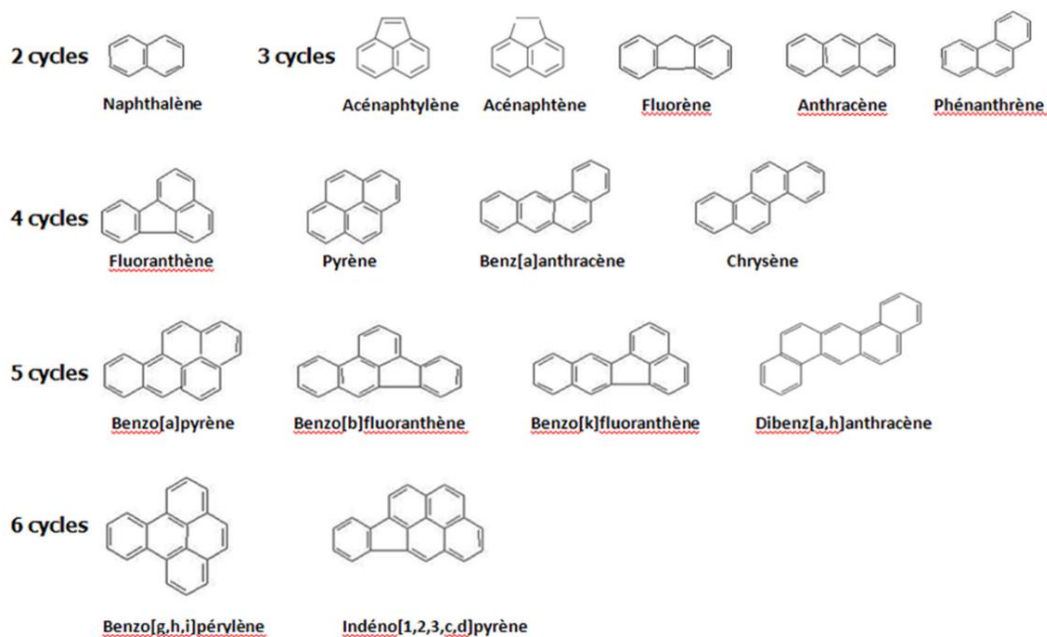


Figure III.3. Représentation des 16 HAP prioritaires retenus par L'US-EPA.

1. HAP dans les embouchures du golfe de Tunis

Cette étude était dans le cadre du projet (Contrat Programme MESRS/CERTE) : Etude des mécanismes de mobilité et transfert des polluants métalliques et organiques pour assurer l'amélioration de la qualité et la protection des nappes phréatiques et des eaux de surface. Les résultats obtenus dans les travaux du master de Mahmoud (2018) ont montré que les oueds El Bey et Méliane sont des vecteurs de pollution vers la méditerranée et dans les eaux souterraines. En effet, les concentrations les plus élevées des seize principaux HAP ont été mesurées dans les sédiments de l'oued Méliane (1969 $\mu\text{g} / \text{kg}$), de l'oued el Bey (1835,6 $\mu\text{g} / \text{kg}$) et du canal Khlij (1082,6) et les plus faibles dans l'échantillon de la nouvelle embouchure de l'oued Majerda (189,8 $\mu\text{g} / \text{kg}$). Les analyses ont montré que les HAP à 4 cycles (fluoranthène et pyrène) constituaient une proportion plus importante des concentrations de HAP dans l'ancienne embouchure de l'oued Majerda (76%) et dans l'oued Abid (46%). Les HAP à 5 cycles caractérisent les échantillons des embouchures des oueds Méliane et Majerda (41% et 54%) et les HAP à 6 cycles (70%) dans oued El Bey (Fig.III.4.)³. Pour différencier les sources de HAP pétrogéniques et pyrolytiques dans les sédiments, des rapports de diagnostic HAP ont été utilisés. Ces rapports HAP ont indiqué des apports pétrogéniques dans les sédiments des embouchures des oueds El Bey et Méliane et dans le canal Khlij et une source pyrolytique dans les sédiments des oueds Majerda et Abid (Chairi et al, 2019a).

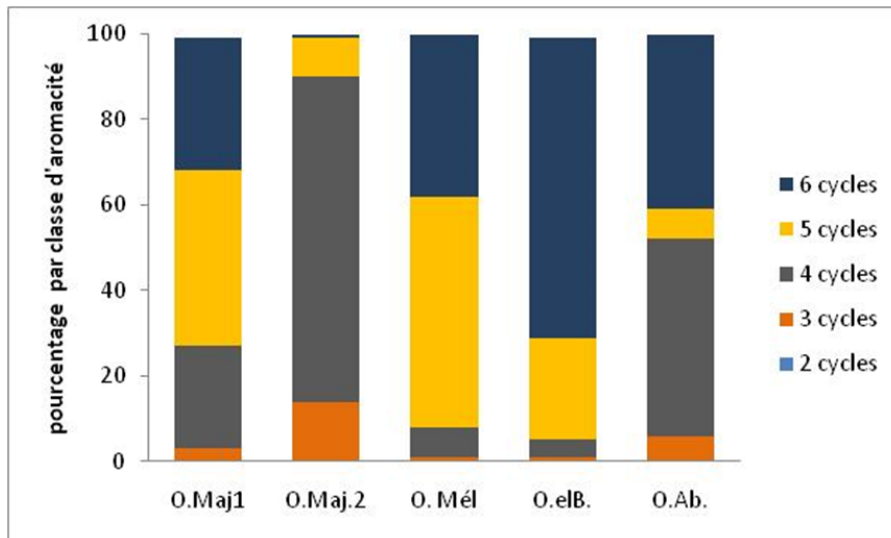


Figure III.4. Répartition des HAP par classes d'aromaticité exprimée en % de la concentration totale en HAP dans les sédiments des embouchures méditerranéennes (golfe de Tunis ; Chairi et al., 2019a).

³O: oued, Maj1: ancienne embouchure de Majerda, Maj2: nouvelle embouchure de Majerda, Mél: Méliane, elB: El Bey, Ab: Abid

2. Lien entre la matière organique et les micropolluants organiques dans les sédiments de l'embouchure de l'oued Méliane

Dans le cadre du même projet, j'ai encadré un deuxième master (Saidi, 2019) mais en limitant la zone à l'estuaire de l'oued Méliane, l'un des plus grands oueds de la Tunisie afin de mieux comprendre la nature des apports vers la méditerranée et suivre l'effet et l'impact des activités socioéconomiques. L'analyse du milieu naturel du gouvernorat de Ben Arous, composante importante du territoire de la région de Tunis, requiert la prise en compte des caractéristiques du site régional plus large dont il fait partie. Ainsi, toute la région s'ouvre sur le golfe de Tunis, bordé par des plages sablonneuses et rocheuses. La vallée de la Majerda au Nord et celle de l'oued Méliane au Sud constituent des éléments déterminants du milieu naturel régional, baigné par un climat méditerranéen semi-aride. Selon le rapport d'AEE H2020 en 2014, oued Méliane devient une des priorités pour l'aménagement et la dépollution par suivi et contrôle de la qualité et la nature des rejets industriels et domestiques.

2.1. Fraction aromatique et les POP's

La fraction aromatique séparée par SPE (C18) au LGR (CERTe) a révélé des valeurs élevées de cette fraction et une absence de corrélation avec les 16 HAP, indiquant l'hétérogénéité de celle-ci (Fig. III.5). Les hydrocarbures aromatiques dans les sédiments de l'estuaire de Méliane est un mélange d'hydrocarbures endogènes et d'autres exogènes. La fraction exogène était analysée, qualifiée et quantifiée par l'analyse sur HPLC. Ces POP's sont les hydrocarbures aromatiques estimés par les 16 molécules les plus polluantes.

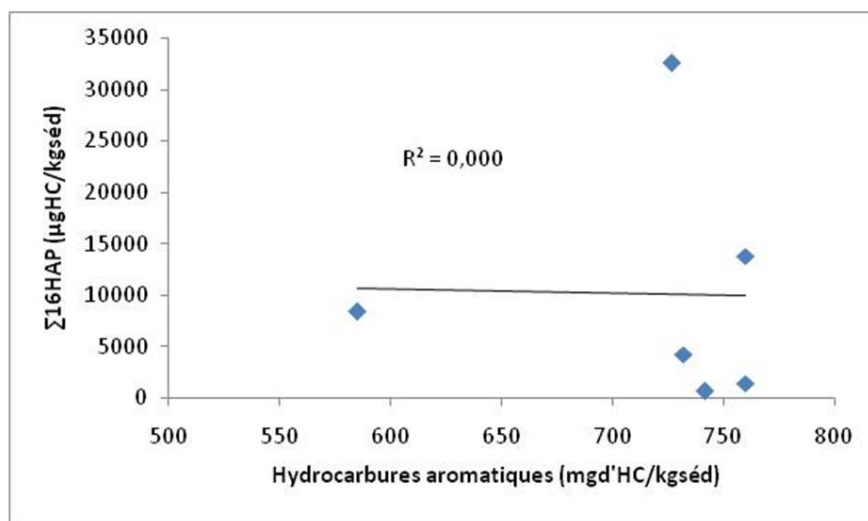


Figure III.5. Corrélation entre la somme des 16 HAP et la fraction aromatique (Chairi et al., 2019a).

2.2. Distinction des sources pétrogéniques et pyrolytiques

Indice 1 : Pourcentage de HAP de faible poids moléculaire/HAP de fort poids moléculaire : LMW/HMW

L'indice LMW/HMW correspondant au rapport des composés à faible poids moléculaire (2 et 3 cycles) par rapport aux composés à haut poids moléculaire (de 4 à 6 cycles) varie de 1 à 7. Ces valeurs montrent que les sédiments de l'estuaire de Méliane sont contaminés par des HAP d'origine pétrogénique. Les sources pétrolières sont caractérisées par la prédominance de HAP légers (LMW, 2 à 3 cycles). Une majorité de HAP de faible poids moléculaire est observée pour les carburants (gasoil et super), les huiles lubrifiantes et les débris de pneus. Inversement, les HAP émanant des sources pyrolytiques sont majoritairement composés de 4 cycles ou plus (HMW) (Rocher et Moilleron, 2007, Merhaby et al., 2015 ; Vitali et al., 2019).

Indice 2 : Pourcentage des HAP marqueurs d'origine pyrolytique/HAP marqueurs d'origine pétrolière

Les composés d'origine pétrogénique contiennent souvent des composés plus stables thermodynamiquement, comme le naphthalène, le fluorène et le phénanthrène, tandis que le fluoranthène et le pyrène sont des marqueurs de HAP d'origine pyrolytique (Doong et Lin, 2004, Merhaby et al., 2019). La concentration de [fluoranthène + pyrène] est largement plus faible que celle de [Naphthalène+ Phénanthrène+Fluorène] retrouvés dans les sédiments que cela soit à la surface ou en profondeur. Ces résultats confirment que les HAP présents dans les sédiments de l'embouchure de l'oued Méliane proviennent de sources pétrogéniques. La zone de Rades-Méliane est soumise à une forte contamination par les HAP principalement en raison de l'urbanisation et du développement industriel de cette zone.

Indice 3 : [Anthracène]/[Phénanthrène+Anthracène]

Des rapports en $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) < 1$ dans les sédiments sont indicateurs principalement de contamination d'origine pétrogénique, tandis que ceux ayant un rapport $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) > 1$ sont typiques d'une contamination pyrolytique (Yang, 2000, Merhaby et al., 2019). Dans cette étude, les rapports $\text{Ant}/(\text{Phe}+\text{Ant})$, s'échelonnent de 0.2 à 0.7 ce qui indique que les HAP contaminant les sédiments sont d'origine pétrogénique.

Indice 4 : [Fluoranthène]/[Fluoranthène+Pyrène]

L'indice Fluoranthène/(Fluoranthène+Pyrène) permet de distinguer les émissions des moteurs essence (0,40) et diesels (0,60 à 0,70) (Kavouras et al., 2001, Feng et al., 2012 ; Wang et al., 2015). Les rapports de Fl/FI+Py obtenus s'échelonnent de 0,58 à 0,64, indiquant nettement une source de contamination pyrolytique du sédiment. Ces valeurs indiquent une domination des émissions provenant des moteurs diesels. La zone étudiée est caractérisée par une anthropisation massive. Les sources des HAP sont alors multiples dont on note les émissions des moteurs des navires, les équipements portuaires (par exemple treuils, chariots élévateurs), les activités de transport maritime ou de navigation, les véhicules, les camions diesel (activités de transit) et des poussières générées des activités de réhabilitation et de construction.

Indice5 : Indéno[1.2.3-cd]pyrène/(Indéno[1.2.3-cd]pyrène +Benzo[g.h.i]pérylène)

Selon (Kavouras et al., 2001), l'indice IPyr/(IPyr+BghiP) de 0,35 à 0,70 est marqueur de contamination en HAP par des moteurs diesels. Les rapports IPyr/(IPyr+BghiP) observés dans cette étude s'échelonnent de 0.51 à 1. La majorité des prélèvements montre des valeurs supérieures à 0.35, ce qui semble correspondre à une contamination des sédiments par les émissions des moteurs diesels (Rocher et Moilleron, 2007, Merhaby et al., 2015 ; Vitali et al., 2019).

Conclusion Générale

L'analyse des carottes sédimentaires s'est développée au cours de ces 30 dernières années dans les zones humides en particulier les zones lacustres. Ces archives sédimentaires retracent l'histoire d'un bassin de sédimentation en fournissant une image intégrée des changements environnementaux, climatiques et sociétaux. Elles ont permis également l'analyse rétrospective des apports environnementaux en divers polluants, aujourd'hui mesurables, mais qui demeuraient non quantifiables ou non considérés à certaines époques.

Dans le cas de la sebkha Moknine, les dépôts sont détritiques et ne reflètent que l'influence continentale durant une chronologie de l'ordre de 2000 ans où le système a subi un rétrécissement et comblement de sa zone occidentale.

Le modèle d'évolution du système conjugué de Mahdia à travers ses archives sédimentaires dévoile le changement de sa forme et l'effet du forçage naturel. La morphologie actuelle n'est que le résultat d'une phase de comblement local par un phénomène hydrologique qui a fait segmenter le bassin losangique en deux sous bassins Eliane et Gotaia reliés actuellement par un chenal. Le remplissage est typiquement continental et la répartition des sédiments en mode concentrique de la périphérie vers le centre est caractéristique de plusieurs systèmes limniques en Tunisie tels que les sebkhas de Moknine, Boujemal, Sidi el Hani.

Le système conjugué de Mahdia est en phase de comblement, mais changera-t'il suite à un rétrécissement en *un cours d'eau* ?

Les niveaux de base de tous les profils de ce système ont montré l'existence d'un bassin unique dans le passé comme dans le cas pour de la sebkha de Moknine. Cependant, l'absence de sel démontre que les dépressions de Gotaia et Eliane n'ont pas atteint le stade évaporatoire au cours de l'histoire de remplissage étudiée comme le cas de Moknine. Elles sont des dépressions de faible étendue dans une phase caractérisée par l'abondance de gypse et de calcite, caractéristique des systèmes subissant une influence marine. L'exutoire de ce système est la sebkha de Moknine par l'intermédiaire de l'oued Rejel chiba. L'étude de ce système conjugué n'a pas dévoilé la présence de la transgression holocène. Toutefois, une ressemblance se dégage entre les dépressions endoréiques de Moknine, Gotaia, Eliane et Sidi el Hani. La sebkha de Sidi el Hani qui est située

dans une zone centrale a subi les mêmes accidents tectoniques que les sebkhas côtières du Sahel. Le réceptacle sédimentaire de la sebkha Sidi el Hani est formé de sable, d'argile, de silt et de faciès mixtes rappelant les dépôts des systèmes de Moknine, Gotaia et Eliane. La datation de ces dépôts, basée sur des boîtes crâniennes provenant d'un site archéologique distant de 1 km de la sebkha, est holocène (7 000 à 5 000 ans BP). Ces résultats soutiennent l'hypothèse que, la sebkha de Moknine et le système conjugué de Gotaia et Eliane n'ont pas subi de transgression marine au cours de l'Holocène ! Le climat était humide entre 7 000 à 6 000 ans BP ensuite aride entre 6 000 à 5 000 ans BP. Néanmoins, des profils plus profonds et une analyse du deltaC13 ainsi que d'autres isotopes pourront répondre mieux à cette question.

Dans la sebkha de Moknine, la répartition des n-alcanes étudiés illustre les relations internes complexes et variables de cet environnement contrasté, entre la nature des différents types de sources (bactéries, cyanobactéries, microalgues et plantes supérieures), la composition de ces sources (par exemple pour les plantes supérieures : halophyte *S. Arabica*, Phragmites et les débris végétaux supérieurs rejetés par les oueds), l'importance de la dégradation bactérienne des n-alcanes à partir de sources primaires et prouve que ce système est passé par trois phases de sédimentation. La distribution des n-alcanes dans la phase argileuse correspondant à l'intervalle t_0 dans le modèle de l'évolution de la sebkha de Moknine et démontre que celle-ci était bien plus étendue vers l'Ouest et que la séquence argileuse dans les profils périphériques correspond au centre de la sebkha de Moknine au passé.

Dans les embouchures du golfe de Tunis, le milieu est plus complexe et plus dynamique mais le caractère le plus prononcé des hydrocarbures aliphatiques montre que les sources sont des dérivés de pétrole dans les zones (El Bey et Méliane) pour les $C < 22$ et des microalgues dans l'embouchure témoin (oued Abid). Les $C > 22$ sont issus des cires végétales (posidonie, phragmites et les détritus...) dans les embouchures du golfe de Tunis et ils sont très dégradés dans les embouchures de Méliane et El Bey, où l'activité bactérienne est importante.

Les biomarqueurs ont été de solides outils pour étudier l'origine, la transformation et le transfert de la matière organique dans les environnements étudiés. La composition des biomarqueurs stéranes, terpanes et tricyclique terpanes corrèle fortement avec les environnements sédimentaires des sédiments organiques, la source de matière organique et la prédiagenèse. Ces « *fingerprint informations* » ou indicateurs présentent une bonne empreinte génétique dans les zones étudiées et ont donné des informations sur les sources, les précurseurs biologiques et le caractère physico-

chimique des milieux de dépôt. Les composés stéroïdiens dans les sebkhas étudiés sont principalement en C29 et C27, suivis de C28. Différents types de stéroïdes C27, C28 et C29 dans différents organismes et dans des stades variables dans le même environnement sédimentaire reflètent indubitablement l'environnement écologique, et peuvent être utilisés comme indicateurs de l'environnement paléo-écologique et de la succession des espèces. Dans un sens commun, les stéranes principalement en C27 et C28 dans les bassins évaporatoires dérivent des phytoplanctons et les C29 stéranes proviennent principalement de plantes supérieures (*Salicorne arabica* et phragmites). La connaissance de l'origine biologique des hopanes et des stéranes s'est considérablement améliorée au cours de la dernière décennie en corrélant leur abondance relative élevée comme preuve d'une activité microbienne significative tel le cas de la sebkha de Moknine. Ils sont aussi considérés comme marqueurs de maturité et s'avèrent utiles pour authentifier la présence de contamination dans les écosystèmes modernes. Dans les embouchures de Méliane et El Bey où le rapport C27/C29 est proche de l'unité ce qui fait de ces composés des indicateurs de pollution.

L'oléanane dérive des plantes supérieures et prouve l'origine terrestre des hydrocarbures voire des sédiments organiques de ces systèmes. Le gammacérane, marqueur triterpénoïde de la série des norhopanes et provenant de la déshydratation et l'hydrogénation de l'alcool de tétrahymène ; sa présence en grande quantité est révélatrice de l'environnement hypersalin fortement réducteur au cours du dépôt des sédiments organiques dans les bassins évaporatoires du Sahel.

Le trishomohopane 17 (H), 21 (H) (C₃₃H₅₈) était détectée dans la zone immergée contaminée par des eaux usées traitées et des eaux usées non traitées et dans les embouchures de Méliane et El Bey contaminées par des dérivés de pétrole. Ce fossile moléculaire peut-il prendre aussi son origine dans des bactéries sulfato-réductrice. En effet, les sebkhas et les embouchures du golfe de Tunis sont riches en soufre et les **SRB (sulfate reduction Bacteria)**, ont joué un rôle important au passé dans la formation de gisements de sulfures à basse température. Cependant, il n'y a actuellement aucun hopane connu, ni aucune autre classe d'hydrocarbure, qui diagnostique des réducteurs de sulfate, donc on ne sait pas quel groupe d'organismes a contribué à ces molécules.

Les biomarqueurs sont aussi un outil de reconstitution climatique et de l'environnement de dépôt en se basant sur les indices (CPI, ACL...), les stéranes et les isoprénoïdes (Pr/Ph). L'analyse de ces derniers dans les sédiments superficiels (25cm) révèle une tendance climatique aride et un

milieu de dépôt réducteur à l'interface eau/sédiment dans les systèmes évaporatoires et les embouchures de Méliane et El Bey et oxydant dans les embouchures de Majerda et Adid.

Les facteurs naturels ayant agi sur les sociétés humaines, ont conduit ces dernières à leur tour d'influencer les environnements naturels. C'est l'époque de l'anthropocène caractérisée par des activités socioéconomiques intenses. Celles-ci sont suivies par l'intermédiaire des biomarqueurs traceurs de pollution, les composés non résolus (UCM) et des hopanes au début et par l'étude des alkylbenzènes dans les sebkhas du Sahel et les HAP dans le golfe de Tunis.

Les alkylbenzènes dérivent de la cyclisation et l'aromatisation des alcanes linéaires dans les parties sans actions anthropiques alors que dans la partie nord-ouest ces composés dérivent des détergents dans les eaux usées rejetées directement dans ces bassins. La présence d'isomères d'alkyle avec des chaînes linéaires et ramifiées indique un environnement de dépôt fortement réducteur et appui les résultats des n-alcanes et des stéranes.

Les HAP dans les embouchures de Méliane, El Bey et dans le canal Khlij sont issus des activités socioéconomiques manifestées par les rejets des résidus d'origine pétrolière.

Géochimie Organique Environnementale

Les biomarqueurs : de l'évolution vers la surveillance dans les milieux hypersalins ou évaporatoires. Interactions environnement / climat / sociétés humaines

L'étude moléculaire des sédiments des sebkhas du sahel de la Tunisie (Moknine, Goatai et Eliane) était un moyen pour tirer des conclusions sur l'origine, les processus de transformation et l'évolution de la matière organique dans des systèmes hypersalins de milieu aride. Nos résultats s'intègrent ainsi dans un domaine scientifique en émergence rapide : la géochimie organique environnementale (Eganhouse, 2004).

Il est capital de prendre en compte la diversité des molécules des différentes matrices environnementales de manière à étudier les processus contrôlant la dynamique de la matière organique dans le système eau-sédiment/sol (bassin versant) -êtres vivants (plantes, animaux et Homme) pour une meilleure description du niveau d'anthropisation d'une part et l'évolution de certaines molécules source de biocarburant d'autre part.

Si mes travaux apportent certains éléments de compréhension sur la matière organique dans un environnement hypersalin mes perspectives s'inscrivent dans la continuité de ces thématiques et chercheront à approfondir ces connaissances suite à des études d'autres molécules tel que les glycérols indicateurs de climat, les halogènes indicateurs de pollution humaine, les lipides des plantes halophiles. Mes priorités de recherche se focaliseront essentiellement sur l'étude des émergents dans les réseaux hydrographiques et l'impact socioéconomique.

1. Diagenèse et maturité dans les sédiments récents

De nombreuses études sédimentaires ont conduit à la définition de puissants paramètres moléculaires permettant de mesurer la maturité de la matière organique au cours des temps géologiques (Er Raoui et al., 2000 ; Cateau, 2015). Je propose d'étudier les matières organiques en décomposition pour identifier des substances organiques dont les changements moléculaires ont eu lieu sur des pas de temps plus courts (de l'heure à la centaine d'années). De tels paramètres moléculaires s'avèreraient utiles pour mesurer et authentifier l'état de maturation des matières organiques impliquées dans des processus divers tel que l'humification. Le concept de paramètre moléculaire de maturité pourrait donc trouver des applications dans la plupart des domaines de la recherche agronomique, à condition de maîtriser l'analyse fine des traces organiques.

2. Composition des sources d'hydrocarbures dans les sédiments

2.1. Cyanobactérie

Les associations de cyanobactéries actuelles dont font partie les tapis microbiens se rencontrent dans des environnements très variés depuis les lacs salés et les sebkhas jusqu'aux sources thermales chaudes (Boon et Leeuw, 1987, Rontani et Volkman, 2005 ; Chairi et al, 2010). Tous ces environnements ont en commun des facteurs de milieu (température, salinité, luminosité) qui tendent à inhiber toute autre forme de vie. C'est la capacité à l'adaptation à des conditions extrêmes des associations de cyanobactéries qui leur permet de vivre dans ces environnements extrêmes. Ces organismes procaryotes (dépourvus de noyau) n'accumulent pas de lipides de réserve, mais produisent d'autres composés à haute valeur énergétique, tels du glycogène (un sucre complexe, polymère du glucose), du polyhydroxybutyrate (un polyester naturel) et des alcanes (des composants majeurs des carburants dérivés du pétrole).

Dans la sebkha de Moknine la répartition des n-alcanes dans les tapis de cyanobactéries est comparable à celle du pétrole (Chairi et al.,2010, 2018). Il est intéressant de suivre les mécanismes de transformation ou de diagenèse qui sont responsables de telle répartition des n-alcanes.

2.2. Plantes halophiles

En Tunisie les sebkhas sont abondantes et les sols de ces dernières sont tapissés par des plantes halophiles. Ces plantes sont des sources d'hydrocarbures. Il sera important d'étudier la composition de tels organismes pour servir de point de départ aux recherches sur la diagenèse et pour l'étude des sources de la MO dans les sédiments.

3. Biomarqueur d'origine anthropique

De nombreuses molécules organiques contaminant actuellement les écosystèmes (POP, émergents, médicaments...), on ignore les processus qui président à leur diffusion et il est souvent difficile de préciser leur origine. Par exemple les halogènes tel que le fluor trouvé dans le sang de la population de la région de Zaghouan ou bien et le cadmium concentré à des profondeurs au-delà de 30m dans la mer au près du canal Khlij. Ces derniers sont probablement associés à des molécules organiques. À cet égard, je propose d'étendre la recherche de ces molécules à l'ensemble des filières : eaux de barrage, sols, plantes et engrais boues de stations d'épuration. Ces informations structurales seraient avantageusement complétées par une analyse des isotopes (C13, H2, Cs...). Enfin, de manière plus générale, l'étude moléculaire peut s'avérer un puissant moyen d'investigation des sources, de la biodisponibilité et des mécanismes de transfert des micropolluants organiques.

Références Bibliographiques

A

- Albaigés J., Algaba J., Clavell E., Grimalt J., 1986. Petroleum geochemistry of the Tarragona Basin (Spanish Mediterranean off-shore). *Advances in Organic Geochemistry 1985D*. Leythaeuser, J. Rullkötter (Eds.), *Org. Geochem.* 10, 441-450
- Alfonso J.A., Vasquez Y., Hernandez A.C., Mora A., Handt H., Sira E., 2015. Geochemistry of recent lacustrine sediments from Fildes Peninsula, King George Island, maritime Antarctica. *Antarct. Sci.* 27, 462-471
- Alkhadher S.A.A., Zakaria M.P., Yusoff F.M., Kannan N., Suratman S., Keshavarzifard M., Magam S.M., Masood N., Vaezzadeh V., Sani M.S.A., 2015. Base line distribution and sources of linear alkylbenzenes (LABs) in surface sediments from Brunei Bay, Brunei. *Mar. Pollut. Bull.* 101 (1), 397-403
- Alkhadher, S.A.A., Kadir, A.A., Zakaria, M.P., 2020. Monitoring of sewage pollution in the surface sediments of coastal ecosystems using linear alkylbenzenes (LABs) as molecular markers. *J Soils Sediments* 20, 3230-3242
- Alley R.B., Marotzke J., Nordhaus W.D., Overpeck J.T., Peteet D.M., Pielke Jr., Pierrehumbert R.T., Rhines P.B., Stocker T.F., Talley L.D., Wallace J.M., 2003. Abrupt climate change. *Science* 299, 2005-2010
- Amari A., Bedir M., 1988. Les bassins quaternaires du Sahel central de la Tunisie. Genèse et évolution des sebkhas en contexte décrochant compressif et distensif. *Géodynamique* 4 (1), 49-65
- Amari A., Bedir M., 1989. The Quaternary basins of central Sahel of Tunisia. Genesis and evolution of sebkha within a compressive and extensional thrust context. *Géodynamique*, 4, 49-65
- Anders D. E., Robinson W. E., 1971. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River shale: *Geochim. Cosmochim. ac.* 35,661-678
- Anderson N., Dietz R., Engstrom D., 2013. Land-use change, not climate, controls organic carbon burial. *Proc. Biol. Sci.* 280 (20),131-278
- Aquino Neto F.R., Restlé A., Connan J., Albrecht P. et Ourisson G., 1982. Novel tricyclic terpanes (C19, C20) in sediments and petroleum. *Tetrahedron Letters.* 23, 2027-2030
- Aquino Neto F.R., Trendel J.M., Restlé A., Connan J., Albrecht P., 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. (Eds. Bjorøy et al.) *Advances in Organic Geochemistry 1981*, John Wiley and Sons Limited, Chichester, 659-667
- Aquino Neto F. R., Cardoso J. N., Rodrigues R. and Trindade L. A. F., 1986. Evolution of tricyclic alkanes in the Espirito Santo Basin, Brazil. *Geochim. Cosmochim. ac.* 50, 2069-2072
- Aquino Neto F. R., Trigfiis J., Azcvedo D. A., Rodrigues R. and Simoneit B. R. T., 1989. Organic geochemistry of geographically unrelated tasmanites. Paper presented at the 14th Inter. Meeting on Organic Geochemistry, Paris, France
- Aquino Neto F.R., Triguis J., Azevedo D.A., Rodrigues R., Simoneit B.R.T., 1992. Organic geochemistry of geographically unrelated Tasmanites. *Org. Geochem.* 18, 791-803
- Arbi I., Liu S., Zhang J., Wu J., Huan, X., 2018. Detection of terrigenous and marine organic matter flow into a eutrophic semi-enclosed bay by ^{13}C and ^{15}N of intertidal macrobenthos and basal food sources. *Sci. Total Environ.* 613, 847–860
- Arif S., 2012. Coût de la Dégradation des Ressources En Eaux Le Bassin Versant de la Medjerda. Atelier de Concertation. Projet européen SWIM : Sustainable Water Integrated Management-Support Mechanism.
- Armstroff A., Wilkes H., Schwarybauer J., Littke R., Horsfield B., 2006. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* 240, 253-274
- Arts M.T., Brett M.T., Kainz M.J., 2009. *Lipids in Aquatic Ecosystems*. Springer, Dordrecht, 380.

Azevedo D.A., André Zinu C.J., Aquino Neto F.R., Simoneit B.R.T., 2001. Possible origin of acyclic (linear and isoprenoid) and tricyclic terpane methyl ketones in a Tasmanian tasmanite bitumen. *Org. Geochem.* 32, 443-448

Azevedo D.A., Aquino Neto F.R., Simoneit B.R.T., Pinto A.C., 1992. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite. *Org. Geochem.* 18, 9-16

Azis M. Y., Asia L., Piram A., Buchari B., Doumenq P., Syakti A. D., 2016. Aliphatics hydrocarbon content in surface sediment from Jakarta Bay, Indonesia. 10th Joint Conference on Chemistry. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 107

B

Bai E., Boutton T.W., Wu X.B., Lieu F., Archer S.R., 2009. Landscape-scale vegetation dynamics inferred from spatial patterns of soil ^{13}C in a subtropical savanna parkland. *Journal of Geophysical Research* 114, G0, 10-19

Baltrons O., López-Mesas M., Vilaseca M., Gutiérrez-Bouzán C., Le Derf F., Portet-Koltalo F., Palet C., 2018. Influence of a mixture of metals on PAHs biodegradation processes in soils *Sci. Total Environ.*, 629, 150-158

Banthorpe D. V., 1994. Natural Products, Their Chemistry And Biological Significance. Ed. Mann, J., Davidson, R. S., Hobbs, J. B., Banthorpe, D. V. & Harborne, J. B., Longman Scientific & Technical. Chap. 5: Terpenoids. 289-359

Baudin F. 2020. Pétrole : les preuves de son origine biologique, *Encyclopédie de l'Environnement*, ISSN 2555-0950.

Bedir M., Zargouni F., 1986. Structuration post-Miocène du Sahel de Mahdia, analyse géométrique et cinématique des données de sub-surface. *Sci. de la Terre* 4, 55-69

Behar F., Beaumont V. and Penteadó H.L. De B., 2001. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology Rev. IFP* 56 (2) ,111-134

Ben Charrada R., 1997. Etude hydrodynamique et écologique du complexe Golfe-lac de Tunis. Contribution à la modélisation de l'écosystème pélagique des eaux côtières de Tunis. Thèse de Doc. ENIT. 400

Ben Haj Ali M., Jedoui Y., Dali T., Ben Salem H. et Memmi L., 1985. Carte Géologique de la Tunisie au 1/500.000. Office National des Mines, Service Géologique, Tunis

Ben Mammou A. and Louati M. H., 2017. Evolution temporelle de l'envasement des retenues de barrages Tunisie. *Revue des Sciences de l'Eau* 20, 201-210

Bird C. W., Lynch J. M., Pirt F. J., Reid W. W., Brooks C. J. W., Middleditch B. S., 1971. Steroids and Squalene in *Methylococcus capsulatus* grown on Methane. *Nature* 230, 473-474

Blumer M., 1965. Organic pigments: their long-term fate. *Science* 149, 722-726

Bonvallet J., Paskoff R. 1983. Observations sur les "couches rouges" du quaternaire supérieur dans la péninsule du Cap Bon (Tunisie). *Cahiers ORSTOM. Série Géologie* 13 (2), 101-110

Boon, J.J., de Leeuw, J.W., 1987. Organic geochemical aspects of cyanobacterial mats. In: Fay, P., van Baalen, C. (Eds.), *The Cyanobacteria*. Elsevier, Amsterdam, 471-492

Bouaziz S., Jedoui Y., Barrier E., Angelier J., 2003. Néotectonique affectant les dépôts marins tyrrhénien du littoral sud-est tunisien : implications pour les variations du niveau marin. *Comptes Rendues Géoscience* 335, 247-254

Brahim F., 2015. The evolution of Ennjila paleolagoon-sebkha and its surrounding lands. (Tunisian Sahel, Eastern coast of Tunisia). *Méditerranée* 125, 51-62

Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica ac* 22, 2-15.

Brocks J.J., Grosjean E., Logan G.A., 2008. Assessing biomarker syngeneity using branched alkanes with quaternary carbon (BAQC) and other plastic contaminants. *Geochem. Cosmochem. ac.* 72, 871-888

Buckley S.A., Clark K.A., Evershed R.P., 2004. Complex organic chemical balms of Pharaonic animal mummies. *Nature* 431, 294-299.

Bull I.D., Berstan R., Vass A., Evershed R.P., 2009. Identification of a disinterred grave by molecular and stable isotope analysis. *Science and Justice* 49, 142-149

- Bull I.D., Lockheart M.J., Elhmmali M.M., Roberts D.J., Evershed R.P., 2002. The origin of faeces by means of biomarker detection. *Environment International* 27, 647-654
- Busson G., Perthuisot J.P., 1977. Intérêt de la sebkha el Maleh (Sud tunisien) pour l'interprétation des séries évaporitiques anciennes. *Sedimentary Geology*, 19. 139-164
- Byers J.D., Erdman J.G., 1983. Low temperature degradation of carotenoids as a model for early diagenesis in Recent sediments Bjorøy M., *et al.* (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley-Heyden, Oxford, 725-732

C

- Carbonel P., Pujos M., 1982. Les variations architecturales des microfaunes du lac de Tunis: relation avec l'environnement. *Oceano. Acta. N.SP.* 79-85
- Carreira R.S., Araújo M.P., Costa T.L.F., Spörl G., Knoppers B.A., 2011. Lipids in the sedimentary record as markers of the sources and deposition of organic matter in a tropical Brazilian estuarine-lagoon system. *Mar. Chem.* 127, 1-11
- Carrizo D, Sánchez-García L., Menes R. J., García-Rodríguez F., 2019. Discriminating sources and preservation of organic matter in surface sediments from five Antarctic lakes in the Fildes Peninsula (King George Island) by lipid biomarkers and compound-specific isotopic analysis. *Science of the Total Environment* 672, 657–668
- Cateau E., Larrieu L., Vallauri D., Savoie J.M., Brustel H. 2015. Ancienneté et maturité : deux qualités complémentaires d'un écosystème forestier. *Comptes Rendus Biologies.* 338, 58-73
- Castañeda I.S., Schouten S., 2011. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. *Quaternary Science Reviews* 30, 2851–2891
- Chairi R., 2004. Etude du remplissage récent et de la matière organique associée dans la sebkha de Moknine. Thèse de doctorat. Univ. Tunis El Manar. 249, 2 annexes
- Chairi R., 2005. Sedimentological study of sediment from anhypersaline system of oriental Tunisia in recent Quaternary: Moknine Sebkha. *Quaternaire* 16 (2), 107-117
- Chairi R., Largeau C., Derenne S. and Abdeljaoued S., 2006. Hydrocarbons studies in surface sediments and surface water of an evaporator system: the Mokninesebkha. Acted of 4th International Conference on Marine Waste Water Disposal and Marine Environment 2006 (MWWD). Antalya, Nov. 6-10, 2006. 1-4p
- Chairi R., 2009. Etude sédimentologique des environnements évaporatoires de Gotaia et Eliane. Mahdia. Congrès ASF. Rennes Octobre 2009 France.
- Chairi R., Derenne S., Abdeljaoued S., Largeau C., 2010. Sediment cores representative of the contrasting environments in the salt flats of the Moknine continental sabkha (Eastern Tunisia): sedimentology, bulk features of organic matter, alkane sources and alteration. *Org.Geochem.* 41, 637-652
- Chairi R., Derenne S., Largeau C., 2010. Alkylbenzenes origin in recent sediments from the hypersaline environment of Moknine sebkha. Tunisia. 39^{ème} congrès de la CIESM. Venise Mai 2010.
- Chairi R., 2010. Organic and mineral sedimentary deposits in the evaporators' environments of the Sahel of Tunisia (Mahdia): the Baghdadi swamp and the conjugated sebkha of Gotaia and Eliane. 8th Swiss Geoscience Meeting 2010 Fribourg.
- Chairi R., 2018. Biomarkers on Sediments in a Highly Saline Aquatic Ecosystem: Case of the Moknine Continental Sebkha (Eastern Tunisia): *Journal of Coastal Zone Management.* ENVIRONSCI-17-376.
- Chairi R., Abdeljaoued S., 2019. Etude de la géomorphologie dynamique des systèmes évaporatoires conjugués de Mahdia: Gotaia et Eliane. *Tunisie orientale. Geomorphologie.* 25 (2), 105-115.
- Chairi R., Mahmoud N., Saidi H., 2019a. Impact of anthropogenic activities on surface sediments wadis in the gulf of Tunis. 2nd AGIC 2019. 28-30 March 2019
- Chairi R., Triki A., Mahmoud N., 2019b. Organic matter flux Characterization by pyrolyse Rock Eval in the Majerda river. Swiss Geoscience Meeting 2019, Platform Geosciences, Swiss Academy of Science, SCNAT Novembre 2019
- Chakroun A., Zaghib-Turki D., Miskovsky J.-C., Davaud E., 2009. Two Tyrrhenian transgressive cycles in coastal deposits of the Cap Bon Peninsula, Tunisia. *Quaternaire* 20, 215-226
- Chamley H., 1988. Les milieux de sédimentation. Ed. Tec & Doc et BRGM. Paris et Orléans, 168
- Chamley H., 2000. Bases de sédimentologie. Dunod 2^{ème} Ed. 178

- Chen L., Zonneveld K.A.F., Versteegh G.J.M., 2013. Paleoclimate of the Southern Adriatic Sea region during the 'Medieval Climate Anomaly's reflected by organic walled dinoflagellate. *Holocene* 23(5), 645-655
- Chen Z., Zhang J., Wang L., Ming Z., 2013. Geochemistry of Evaporites in Lacustrine Basin, Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China. *Chemistry*, 201
- Chicarelli M. I., Aquino Neto F. R., Albrecht P., 1988. Occurrence of four stereo isomeric tricyclic terpene series in immature Brazilian shales. *Geochim. Cosmochim. ac.* 52, 1955-1959
- Chikaraishi Y., Naraoka H., 2003. Compound-specific δD - $\delta^{13}C$ analyses of n-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochemistry* 63, 361-371
- Chouari W., 2013. Problèmes d'environnement liés à l'urbanisation contemporaine dans le système endoreïque d'Essijoumi (Tunisie nord-orientale). *Physio-Géo.* 7, 111-138
- Clark R.C., Blumer M., 1967. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. *Limnology and Oceanography* 12, 79-87
- Colombo J.C., Barreda A., Bilosa C., Cappelletti N., Demichelis S., Lombardi P., Migoya M. C., Skorupka C., Suárez G., 2005. Oil spill in the Río de la Plata estuary, Argentina: 1. biogeochemical assessment of waters, sediments, soils and biota, *Environ. Pollut.* 134 (2) 277-289
- Connan J., Bouroullec J., Dessort D., Albrecht P., 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Org Geochem* 10:29-50
- Cooper J.E., Bray E.E., 1963. A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1113-1127
- Coque R., 2002. Géomorphologie. 6^{ème} édition. Paris : Armand Colin, 2002, 504
- Corada-Fernández C., González-Mazo E., Lara-Martín P. A. 2018. Evaluation of the anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonates (LAS) using OECD 308 water/sediment systems. *J. hazardous Materials* 360, 24-31
- Cranwell P.A., 1978. Extractable and bound lipid components in freshwater sediment. *Geochim. Cosmochim. ac.* 42, 1523-1532
- Cranwell P.A., 1981. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediments. *Org. Geochem.* 3, 79-89.
- Cranwell P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, as mall productive lake. *Org. Geochem.* 7, 25-37
- Cranwell P.A., 1985. Organic geochemistry of lacustrine sediments: triterpenoids of higher plant origin reflecting post-glacial vegetational succession. In : Haworth, E.Y., Lund, J.W.G. (Eds.). *Lakes Sediments and Environmental History*. Leicester : University Press, 69-92
- Cranwell P.A., Eglinton G., Robinson N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Org. Geochem.* 11, 513- 527.
- Cronquist A., 1977. On the taxonomic significance of secondary metabolites in Angiosperms. *Plant Systematics and Evolution*, supplement 1, 179-189
- da Cruz G.F., dos Santos Neto E.V., Marsaioli A.J., 2008. Petroleum degradation by aerobic microbiota from the Pampo Sul Oil Field, Campos Basin, Brazil. *Org. Geochem.* 39, 1204-1209

D

- Damste J.S.S., Kenig F., Koopmans M.P., Koster J., Schouten S., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochim. Cosmochim. ac.* 59, 1890-1900.
- Dembitsky V.M., Dor I., Shkrob I., Aki M., 2001. Branched alkanes and other apolar compounds produced by the cyanobacterium *Microcoleus vaginatus* from the Negev Desert. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 27, 110-119.
- Di-Giovanni Ch., Disnar J.R., Bichet V., Campy M., Guillet B., 1998. Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a post detrital organic supply (Chaillexon lake, France). *Earth Surface Processes and Landforms.* 23, 1057-1069
- Di-Giovanni C., Disnar J.R., Macaire J.J., 2002. Estimation of the annual yield of organic carbon released from carbonate sand shales by chemical weathering. *Global and Planetary Change* 32, 327-343

- Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di-Giovanni Ch., Sebag D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: Scope and limitations. *Org. Geochem.* 34, 327-343
- Doong R.A., e Lin, Y.T., 2004. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. *Water Research.* 38, 1733-1744
- Dodd R.S., Rafii Z.A., 2000. Habitat-related adaptive properties of plant cuticular lipids. *Evolution* 54, 1438-1444
- Dumas B., Hoang C.T., Raffy J., 2006. Record of MIS 5 sea level high stands based on dated coral terraces of Haiti. *Quaternary International*, 145, 106-118

E

- Eganhouse R.P., 2004. Molecular markers and their use in environmental organic geochemistry. *The Geochemical Society Special Publication.* 9, 143-158
- Eglinton G., Calvin M., 1967. Chemical fossils. *Scientific American* 216, 32-43
- Eglinton G., Hamilton R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335
- Eglinton G., 1969. Organic Geochemistry-The organic chemist's approach. In :Eglinton,G., Murphy, M.T.J. (Eds.) *Organic Geochemistry. Methods and Results.* Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag, 20-73
- Eglinton G., Logan G.A., 1991. Molecular preservation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 333, 315–327
- Eglinton T.I., EglintoG., 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters* 275, 1-16
- Ekweozor C. M., Strausz O. P., 1982. Anovel degraded tricyclic Sesterterpenoid-type hydrocarbon from the Athabasca oil sands. *Tetrahedron Lett.* 2, 3, 2711-2714
- El Nady M., Harb F., Mohamed N., 2014. Biomarker characteristics of crude oils from Ashrafi and GH oilfields in the Gulf of Suez, Egypt: An implication to source input and paleoenvironmental assessments. *Egyptian Journal of Petroleum* 23, 455-459
- El hasinia S., Iben. Halimab O., Azzouzia M. El, Douaikb A., Azimc K., Zouahrib A., 2019. Organic and inorganic remediation of soils a ected by salinity in the Sebkhha of Sed El Mesjoune-Marrakech (Morocco). *Soil and Tillage Research* 193, 153-160
- Er-Raioui H., Belayouni H., Bouabdelli M., 2000. Les crises anoxiques du Paléozoïque au Maroc. Exemple du bassin de Qasbat–Tadla (Maroc central). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Series IIA : Earth and Planetary Science* 331(630), 393-398
- Espitalié J., Laporte J.L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue l'IFP*, 32, 23-42
- Espitalié J., Deroo G., Marquis F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications ; première partie. *Revue IFP* 40, 563–579
- Espitalié J., Deroo G., Marquis F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications ; deuxième partie. *Revue IFP* 40,755–784
- Essefi E., Komatsu G., Alberto G., Fairén M., Chan A., Yaich C., 2014. Models of Formation and Activity of Spring Mounds in the Mechertate-Chrita-Sidi El Hani System, Eastern Tunisia: Implications for the Habitability of Mars. *Life* 4, 386-432
- Evershed R.P., BerstanR., Grew F.,Copley M.S., Charmant A.J.H., Barham E., Mottram H.R., Brown G., 2004. Formulation of a Roman cosmetic. *Nature* 432, 35-36
- Evans R., Kirkland D. W., 1988. Evaporitic environments as a source of petroleum. In *Evaporites and Hydrocarbons.* In Schreiber B.C. (ed), Am. Chem. Soc., Washington, pp.613-632.
- Evershed R.P., 2008. Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution. *Archaeometry* 50, 895-924

F

- Farhat B., Ben Mammou A., 2010. Study of the sedimentological filling in of a Tunisian coastal sebkha in recent Quaternary: The BouZidSebkha (North - East of Cap Bon). *Geo-Eco-Trop* 34, 97-102

- Farrimond P., Fox P. A., Innes H. E., Miskin I. P. et Head I. M., 1998. Bacterial sources of hopanoids in recent sediments: improving our understanding of ancient hopane biomarkers. *Ancient Biomolecules* 2, 147-166
- Fang J., Chan O., Joeckel R.M., Huang Y., Wang Y., Bazylnski D.A., Moorman T.B., Clement B.J.A., 2006. Biomarker analysis of microbial diversity in sediments of a saline groundwater deep of Salt Basin, Nebraska. *Org.Geochem.* 37, 912-931
- Feng J., Zhai, M., Sun J., Liu Q., 2012. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment from the upper reach of Huaihe River, East China. *Environ. Sci. Pollut. Research.* 19, 1097-1106
- Fieser L.F., Fieser M., 1963. *Topics in Organic Chemistry*. Reinhold Publishing Corp. 1st edition. 668
- Ficken K.J., Street-Perrot F.A., Perrot R.A., Swain D.L., Olago D.O., Eglinton G., 1998. Glacial/interglacial variations in carbon cycling revealed by molecular and isotope stratigraphy of Lake Nkunga, Mt Kenya, East Africa. *Org.Geochem.* 29, 1701-1719
- Ficken K.J., Li, B., Swain D., Eglinton G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.* 31, 745-749
- Finck Y., 2003. Etude géochimique des sédiments du lac de Cadagno et de la cinétique de déshydratation des stérols. Thèse Géochimie. UniG. 202
- Finkelman R. B., Orem W. H., Plumlee G. S., Selinus O., 2017. Applications of Geochemistry to Medical Geology (Chap.17). Site Characterization, Data Analysis and Case Histories. *Environmental Geochemistry (Second Edition)*. 417-434
- Folk R.L. Ward W.C., 1957. Brazors Rivers bars a study in the significance of grains size parameters. *Journal of Sedimentology and Petrology* 27, 3-27
- Foucault A., Raoult J.F., 2001. *Dictionnaire de Géologie*, Dunod 5^{ème} édition, 379
- Fourçans A., de Oteyza T.G., Wieland A., Solé A., Diestra E., van Bleijswijk J., Grimalt J.O., Kühl M., Esteve I., Muyzer G., Caumette P., Duran R., 2004. Characterization of functional bacterial groups in a hypersaline microbial mat community (Salinsde-Giraud, Camargue, France). *FEMS Microbiol. Ecol.* 51(1), 55-70
- Frébourg G., Hasler C.A., Davaud E., 2010. Catastrophic event recorded among Holocene eolianites (Sidi Salem Formation, SE Tunisia). *Sedimentary Geology* 224, 38-48
- G**
- Gallegos E.J., 1981. Alkylbenzenes Derived from Carotenes in Coals by GC/MS. *Journal of Chromatographic Science* 19 (4), 177-182
- Garcin Y., Schefuß E., Schwab V.F., Garreta V., Gleixner G., Vincens A., Todou G., Séné O., Onana J.M., Achoundong G., Sachse D., 2014. Reconstructing C3 and C4 vegetation cover using n-alkane carbon isotope ratios in recent lake sediments from Cameroon, Western Central Africa. *Geochim. Cosmochim. ac.* 142, 482-500
- Gargoury Ben Ayed Z., Soussi R., Soussi M., Abdeljaoued S., Zouari K., 2007. Sedimentary dynamics and ecological state of Nakta tidal flat (littoral), South of Sfax, Gulf of Gabès, (Tunisia). *G.C.J.* (26), 3, 244-251
- Gelpi E., Schneider H., Mann J., Oro J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 9, 603-612
- Golobocanin D.D., Skrbic B.D., Miljevic N.R., 2004. Principal component analysis for soil contamination with PAHs *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 72, 219-223
- Gorchs R. Olivella M.A.C.de las Heras F.X.2003. New aromatic biomarkers in sulfur-rich coal. *Org. Geochem.* 34 (12), 1627-1633
- Graz Y., Di-Giovanni C., Copard Y., Laggoun-Défarge F., Boussafir M., Lallier-Vergès E., Baillif P., Perdereau L., Simonneau A., 2010. Quantitative palynofacies analysis as a new tool to study transfers of fossil organic matter in recent terrestrial environments. *International Journal of Coal Geology* 84, 49-62
- Grimalt J., Albaiges J., 1987. Sources and occurrence of C12-C22 n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments. *Geochim.Cosmochim. ac.* 51, 1379-1384

- Grimalt J.O., Grifoll M., Solanas A.M., Albaigés J. 1991. Microbial degradation of marine evaporitic crude oils. *Geochim. Cosmochim. ac.* 55 (7), 1903-1913
- Grosse M., 1969. Recherches géomorphologiques dans la péninsule du Cap Bon (Tunisie). *Publ. Univ. Tunis*, 3^e série, 10, 358
- Gürgey K., 1999. Geochemical characteristic and thermal maturity of oils from the Thrace basin (western Turkey) and western Turkmenistan. *Journal of Petroleum Geology*. 22, 167-189

H

- Hall P.B., Douglas A.G., 1983. The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits. Bjorøy M., *et al.* (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley, Oxford, 576-587
- Han J., Calvin M., 1969. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 64, 436-443
- Hartmann P.C., Quinn J., King J.W., Tsutsumi S., Takada H., 2000. Intercalibration of LABs in marine sediment SRM1941a and their application as a molecular marker in Narragansett Bay sediments. *Environ Sci Technol* 34 (5), 900-906
- Hauke V., 1994. Reconstruction de paléoenvironnements de dépôts en séries sédimentaires : Etude au moyen de marqueurs biologiques. Thèse de l'Université de Strasbourg, France. 252
- Hearty P.J., Hollin J.T., Conrad Neumann A., O'Leary M.J., McCulloche M., 2007. Global sea-level fluctuations during the Last Interglaciation (MIS 5e). *Quaternary Science Reviews* 26, 2090-2112
- Heissler D., Ocampo R., Albrecht P., Riehl J.-J., Ourisson G., 1984. Identification of long chain tricyclic terpene hydrocarbons (C21-C30) in geological samples. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 496-498
- Hjulström B., Isaksson S., 2009. Identification of activity area signatures in a reconstructed Iron Age house by combining element and lipid analyses of sediments. *Journal of Archaeological Science* 36, 174-183
- Holzer G., Oro J. and Tornabene T. G., 1979. Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of neutral lipids from methanogenic and thermoacidophilic bacteria. *J. Chromatogr.* 186, 795-809.
- Hu L., Guo Z., Feng J., Yang Z., Fang M., 2009. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China. *Mar. Chem.* 113, 197-211
- Huang L., Chernyak S.M., Batterman S.A., 2014. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA. *Sci. Total Environ.* 487, 173-186
- Hughen K.A., Eglinton T.I., Xu L., Makou M., 2004. Abrupt tropical vegetation response to rapid climate changes. *Science* 304, 1955-59
- Hunt J., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*, Freeman and Company, New York, 743

I

- Ishiwatari R., Takada H., Yun S.J., Matsumoto E., 1983. Alkylbenzene pollution of Tokyo Bay sediments. *Nature* 301 (5901), 599-600
- Ishiwatari R., Ishiwatari M., Kisamori S., Okui. 2013. A Selective enrichment of steroid and triterpenoid hydrocarbons from crude oil using gel permeation chromatography for stable carbon isotope analysis. *Org. Geochemi.* 61, 27-33
- Ishiwatari R., Uemura H., Yamamoto S. 2014. Hopanoid hydrocarbons and perylene in Lake Biwa (Japan) sediments: Environmental control on their abundance and molecular composition(. *Org. Geochem.* 76, 194-203
- Isobe K.O., Zakaria M.P., Chiem N.H., Minh L.Y., Prudente M., Boonyatumanond R., Saha M., Sarkar M., Takada H., 2004. Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) in riverine and coastal environments in South and Southeast Asia. *Water Res.* 38 (9), 2449-2459

J

- Jacob J., 2003. Enregistrement des variations paléoenvironnementales depuis 20000 ans dans le Nord Est du Brésil (LacCaçó) par les triterpènes et autres marqueurs organiques. Thèse de l'Université d'Orléans, 296

- Jacob J., Disnar J.R., Arnaud F., Chapron E., Debret M., Lallier-Vergés E., Desmet M., Revel-Rolland M., 2008. Millet cultivation history in the French Alps as evidenced by a sedimentary molecule. *Journal of Archaeological Science* 35, 814-820
- Jaouedi S., Lebreton V., ManaiTaeich B., Lakhdahr R., Soussi M., 2015. The contribution of pollen analysis of sediment from the sebkhaboujmel (Southeastern Tunisia) in reconstructing holocene paleoenvironments and palaeolandscapes in arid land. *Méditerranée* 125, 39-49
- Jeanneau L., 2007. Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France). Thèse. INPL.338
- Jedoui Y., Kallel N., Fontugne M., Ben Ismail H., M'Rabet A., Montacer M., 1998. A high relative sea-level stand in the middle Holocene of southeastern Tunisia. *Marine Geology* 147, 123-130
- Jedoui Y., 2000. Sédimentologie et Géochronologie des dépôts littoraux quaternaires : reconstitution des variations des paléoclimats et du niveau marin dans le Sud-Est tunisien. Doctoral dissertation, Univ. Tunis II, 338
- Jedoui Y., Davaud E., Ben Ismail H., Reyss J.L., 2002. Analyse sédimentologique des dépôts marins pléistocènes du Sud-Est tunisien : mise en évidence de deux périodes de haut niveau marin pendant le sous-stade isotopique marin 5e (Eemien-Tyrrhénien). *Bulletin de la Société géologique de France* 173 (3), 63-72
- Jeng W.L., 2006. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. *Mar. Chem.* 102, 242-251
- Jia G., Bai Y., Yang X., Xie L., Wei G., Puyang T., Chu G., Liu Z., Peng P., 2015. Biogeochemical evidence of Holocene East Asian summer and winter monsoon variability from a tropical maar lake southern China. *Quaternary Science Reviews* 111, 51-61
- Jiang Z.S., Fowler M.G., 1986. Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China. *Org. Geochem.* 10, 831-839
- Johnson, R.W., Calder, J.A., 1973. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. *Geochim.Cosmochim. ac.* 37, 1943-1955
- Jungblut A.D., Allen M.A., Burns B.P., Neilan, B.A., 2009. Lipid biomarker analysis of cyanobacteria dominated microbial mats in meltwater ponds on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica. *Org. Geochem.* 40, 258-269

K

- Kamoun Y., 1981. Neotectonic Study of the Region of Monastir-Mahdia (Eastern Tunisia). Ph.D. Thesis, University of Orsay, Paris, France.175
- Kannenber E. L. & Poralla K., 1999. Hopanoid biosynthesis and function in bacteria. *Naturwissenschaften* 86, 168-176
- Kavouras I.G., Koutrakis P., Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E.G., Von Baer D., Oyola P., 2001. Source apportionment of urban particulate Aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science & Technology* 35, 2288-2294
- Kenig F., Simons D.-J.H., Crich D., Cowen J.P., Ventura G.T., Rehbein-Khalily T., 2005. Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian black shales of Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). *Org. Geochem.* 36, 117-138
- Khediri S., 2006. L'écosystème de la sebkha El Kelbia (Tunisie centre orientale) : Dynamique sédimentaire et évolution géochimique. Thèse de Doctorat. Sciences de la Terre et de l'Univers. Univ. Louis Pasteur Stasbourg. 130
- Klink G., 1994. Analyse des lipides de plantes aquatiques et recherche de l'origine des 4méthyl-stérois. Application de l'extraction en phase supercritique aux stérois et aux acides gras. Thèse, UniG. 120
- Kumar Das, S., Routh J., Roychoudhury A.N., 2009. Biomarker evidence of macrophyte and plankton community changes in Zeekoevlei, a shallow lake in South Africa. *J. Paleolimnol.* 41, 507-521
- Kvenvolden K.A., 2008. Origins of organic geochemistry. *Org. Geochem.* 39, 905-909

L

- Lachenal A.M., 1989. Ecologie des ostracodes des milieux méditerranéens : application sur le Golfe de Gabes (Tunisie méridionale) depuis 30000 ans. *Doc des laboratoires de Géologie de Lyon* 108, 1-239

- Lafargue E., Marquis F., Pillot D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Revue IFP* 53, 421-437
- Lakhdar R., Soussi M., Ben Ismail B., 2006. Mediterranean Holocene restricted coastal lagoon under arid climate: Case of the sedimentary record of Sabkha Boujmel (SE Tunisia), *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 241,177-191
- Lammers J.M., van Soelen E.E., Donders T.H., Wagner-Cremer F., Sinninghe Damsté J.S., Reichart G.J., 2013. Natural environmental changes versus human impacts in a Florida Estuary (Rookery Bay, USA). *Estuaries Coasts* 36, 149-157
- Latimer J.S., Davis W.R., Keith D.J., 1999. Mobilization of PAHs and PCBs from in-place contaminated marine sediments during simulated resuspension events. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 49, 577-595.
- Le Guern P., Davaud E., 2005. Recognition of ancient carbonate wind deposits in thin sections: an example from a modern analogue, Chrissi Island, Crete. *Sedimentology* 52, 915-926
- Li Y., Yang S., Wang X., Hu J., Cui L., Huang X., Jiang W., 2016. Leaf wax n-alkane distributions in Chinese loess since the Last Glacial Maximum and implications for paleoclimate. *Quaternary International* 399, 190-197
- Liaaen-Jensen S. 1978. *Photosynthetic Bacteria*. R.K. Clayton, W.R. Sistrom (Eds.), Plenum Press, New York. Chap. 12
- Liaaen-Jensen S., Renstrøm B., Ramdahl T., Hallenstvet M., Bergquist P., 1982. Carotenoids of Marine Sponges. *Biochemical Systematics and Ecology* .10 (2), 167-174
- Lichtfouse E., Albrecht P., Béhar F., Hayes J. M., 1994. A molecular and isotopic study of the organic matter from the Paris Basin, France. *Geochim. Cosmochim. ac.* 58 (1), 209-221
- Liebezeit G., Wiesner M.G. 1990. Pyrolysis of recent marine sediments- I. Biopolymers. *Advances in Org. Geochem.* 16, 1179-1185
- Lim J., Kim J.-Y., Kim S.-J., Lee J.-Y., Hong S.-S., 2013. Late Pleistocene vegetation change in Korea and its possible link to East Asia monsoon and Dansgaard-Oeschger (D-O) cycles. *Quaternary Research*. 79 (1), 55-60
- Litwin R.J., Smoot J.P., Pavich M.J., Markewich H.W., Brook G., Durika N.J., 2013. 100,000-year-long terrestrial record of millennial-scale linkage between eastern Northl American mid-latitude paleo-vegetation shifts and Greenland ice core oxygen isotope trends. *Quaternary Research* 80, 291-315
- Liu H., Liu W., 2016. n-Alkane distributions and concentrations in algae, submerged plants and terrestrial plants from the Qinghai-Tibetan Plateau. *Org. Geochem.* 99, 10-22
- Liu L.Y., Wang J.Z., Wong C.S., Qiu J.W., Zeng E.Y., 2013. Application of multiple geochemical markers to investigate organic pollution in a dynamic coastal zone. *Environ. Toxicol. Chem.* 32 (2), 312-319
- Logan G.A., Summons R.E., Hayes J.M., 1997. An isotopic biogeochemical study of neoproterozoic and early cambrian sediments from the centralian superbasin, Australia. *Geochim. Cosmochim. ac.* 61, 5391-5409
- Logan G.A., Hinman M.C., Walter M.R., Summons R.E., 2001. Biogeochemistry of the 1640 Ma McArthur River (HYC) lead-zinc ore and host sediments, Northern Territory, Australia. *Geochim. Cosmochim. ac.* 65, 2317-2336

M

- MacKenzie A. S., Brassell S. C., Eglinton G. et Maxwell J. R., 1982. Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. *Science of the Total Environment* 217, 491-504
- Magam S. M S., Zakaria M. P., Halimoon N., 2009. Distribution of linear alkylbenzenes (Labs) in selected sediments of Sarawak Kuching and Sembulan Rivers. In: *Postgraduate Qolloquium Semester 1 2009/2010*, 26–29 Oct. Faculty of Environmental Studies, Universiti Putra Malaysia. 267–271
- Mahato S. B., Sen S., 1997. Advances in triterpenoid research, 1990-1994. *Phytochemistry* 44, 1185-1236
- Mahler B.J., Massei N., 2007. Anthropogenic contaminants as tracers in an urbanizing karst aquifer *Journal of Contaminant Hydrology* 91, 81-106
- Mahmoudi M., 1986. Stratigraphie, sédimentologie et diagenèse des dépôts tyrrhéniens du Sahel tunisien (Tunisie orientale), Thèse de doctorat, Paris Sud Orsay, 323

- Mahmoudi M., 1988. Nouvelle proposition de subdivisions stratigraphiques des dépôts attribués au Tyrrhénien en Tunisie (région de Monastir). *Bulletin de la Société Géologique de France* 4 (3), 431-435
- Mahmoud N., 2018. Investigation des apports organiques dans les embouchures du golfe de Tunis. Master Parcours GRDD.Univ Tunis El Manar. FST.70
- Mannheimer C.A., 1999. An overview of chemotaxonomy, and its role in creating a phylogenetic classification system. *Agricola* 10, 87-90
- Mansouri M.R., 1979. Contribution à l'étude de la sédimentation littorale historique et actuelle au voisinage du delta de la Medjerda : Étude de la lagune de Ghar El Melh et de la Sebkhah de l'Ariana. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Bordeaux, 172
- Marchand C., Lallier-Vergès E., Disnar J.R., Kéravis D., 2008. Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: a Rock-Eval pyrolysis approach. *Org. Geochem.* 39, 408-421
- Martins C.C., Cabra A.C., Barbosa-Cintra S.C.T., Dauner A.L.L., Souza F.M., 2014. An integrated evaluation of molecular marker indices and linear alkylbenzenes (LABs) to measure sewage input in a subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). *Environ. Pollut.* 188, 71–80.
- Matsumoto G.I., Ohtani S., Hirota K., 1993. Biogeochemical feature of hydrocarbons in cyanobacterial mats from the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. In: *Proceedings of the National Institute of Polar Research (NIPR), Symposium on Polar Biology*.6, 98-105
- Matthijs E., Holt M.S., Kiewiet A., Rijs G.B.J., 1999. Environmental monitoring for linear alkylbenzene sulfonate, alcohol ethoxylate, alcohol ethoxy sulfate, alcohol sulfate, and soap. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 2634-2644
- McAvoy D.C., Eckhoff W.S., Rapaport R.A., 1993. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12, 977-987
- Mello M.R., Telnaes N., Gaglianone P.C., Chicarelli M.I., Brassel S.C., Maxwell J.R., 1988. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. Dans (Eds. Matavelli L., Novelli L.) *Advances in Org. Geochem.*1987. Pergamon Press, Oxford,31-45
- Merhaby D., Net S., Halwani J., Ouddane B., 2015. Organic pollution in surficial sediments of Tripoli harbour, Lebanon. *Mar. Pollut. Bull.* 93, 284-293
- Merhaby D., Rabodonirina S., Net S., Ouddane B., Halwani J., 2019. Overview of sediments pollution by PAHs and PCBs in Mediterranean basin: Transport, fate, occurrence, and distribution, Lebanon. *Mar. Pollut. Bull.* 149
- Meyers P.A., Ishiwatari R., 1993. Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* 20, 867-900
- Meyers P.A., 1997. Organic geochemical proxies of palaeoceanographic paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27, 213-250
- Meyers P.A., Teranes J.L., 2002. Sediment organic matter. In : Last, W. M., Smol, J.P.(Eds.) *Tracking environmental change using lake sediments*.Volume2-Physical and Geochemical methods. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 239-269
- Meyers P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* 34, 261-289
- Mille G, Asia L, Guiliano M, Malleret L, Doumenq P., 2007.Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France) *Mar.Pollut. Bul.* 54, 566-575
- Mogensen A.S., Ahring B.K. 2002. Formation of metabolites during biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate in an up-flow anaerobic sludge bed reactor under thermophilic conditions *Biotechnology and Bioengineering* 77, 483-488
- Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J., 1983. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. *Geochim. Cosmochim. ac.* 47, 1531-1534
- Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 69, 1255-1268

- Moldowan J.M., Fago F.J., Lee C.Y., Jacobson S.R., Watt D.S., Slougui N.E., Jegenathan A., Young D.C., 1990. Sedimentary 24-n-propylcholestanes, molecular fossils diagnostic of marine algae. *Science* 247, 309-312
- Moldowan J.M., Dahl J., Huizinga B.J., Fago F.J., Hickey L.J., Peakman T.M., Taylor D.W., 1994. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science* 265, 768-771
- Moldowan J.M., Jacobson S.R., Dahl., Al Hajji A., Huizinga B.J., Fago F.J., 2001. Molecular fossils demonstrate Precambrian origin of Dinoflagellates. The ecological of the Cambrian radiation. Univ. Columbia Press. N.Y. 474-493.
- Mostert M.M.R., Ayoko G.A., Kokot S., 2010. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends of Analytical Chemistry* 29, 430-435
- Motteran F., Braga J.K., Silva E.L., 2017. Influence of Sucrose on the Diversity of Bacteria Involved in Nonionic Surfactant Degradation in Fluidized Bed Reactor. *Water Air Soil Pollut.* 21, 228.
- Moussa K., 2000. Quelques aspects géologiques, géomorphologiques, hydrogéologiques, biologiques et chimiques de la sebkha d'Oran (Algérie) implications environnementales. Fifth International Conference on the Geology of the Arab World (GAW-5), February 2000, Cairo-university.
- Moreno A., Ferrer J., Ruiz Bevia F., Prats D., Vazquez B., Zarzo D. 1994. LAS monitoring in a lagoon treatment plant. *Water Research* 28, 2183-2189
- Mungray A. K. Kumar Pradeep K., 2009. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (8), 981-987
- Muri G., Ermelj B., Jamovi R., Skaberne D., Šmuc A., Šturm M.B., Turšič J., Vrešina P., 2013. Consequences of anthropogenic activity for two remote alpine lakes in NW Slovenia as tracked by sediment geochemistry. *J. Paleolimnol.* 50, 457-470
- Mycke B., Michaelis W., Degens E.T., 1988. Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age. *Org. Geochem.* 13, 619-625

N

- Neff J. M., 1979: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Applied Science Publishers. London. 262
- Nelson D.M., Henderson A.K., Huang Y., Hu F.S., 2013. Influence of terrestrial vegetation on leaf wax of Holocene lake sediments. *Org. Geochem.* 56, 106-110
- Nes W. and McKean M.L., 1977. Biochemistry of steroids and other isopentenoids. Univ. Park Press. 690
- Nichols E D., Espey Q., 1991. Characterization of the organic matter at the air-sea interface, in subsurface water and in bottom sediments near the Malabar sewage outfall in Sydney's coastal region. *Aust. J. Mar. Fresw. Res.* 42, 327-348

O

- Ogura K., Machihara T., Tadaka H., 1990. Diagenesis of biomarkers in Biwa Lake sediments over 1 million years. *Org. Geochem.* 16, 805-813
- Ohkouch N., Kawamura K., Kawahata H., Taira A., 1997. Latitudinal distributions of terrestrial biomarkers in the sediments from the Central Pacific. *Geochim. Cosmochim. ac.* 61, 1911-1918
- Otto A., Wilde V., 2001. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers - a review. *The Botanical Review* 67, 141-238
- Ostroukhov S.B., Arefyev O.A., Pustil'nikova S.D., Zabrodina M.N., Petrov A.I., 1983. C₁₂-C₃₀ n-alkylbenzenes in crude oils. *Petroleum Chemistry U.S.S.R.* 23(1), 1-12
- Oueslati A., Paskoff R., Sanlaville P. 1982. Le Tyrrhénien de la Tunisie. Essai de synthèse. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 7. 173-178
- Ourisson G., Albercht P., Rohmer M., 1979. The hopanoids: Paleochemistry and Biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* 51, 709-729
- Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M., 1982. Predictive microbial biochemistry - from molecular fossils to prokaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences* 7, 236-239
- Ourisson, G., 1990. The general role of terpenes and their global significance. *Pure & Applied Chemistry* 62, 1401-1404

Ouirsson G., Albrecht P., 1992. Hopanoids. 1. Geohopanoids - The Most Abundant Natural Products on Earth? *Accounts of Chemical Research* 25, 398-402

Ouyang X., Guo F., Bu H., 2015. Lipid biomarkers and pertinent indices from aquatic environment record paleoclimate and paleoenvironment changes. *Quaternary Science Reviews* 123, 180-192.

P

Pareschi M.T., Boschi E., Favalli M., 2006. Lost tsunami. *Geophysical Research Letters* 33 (L22608), 1-6

Paskoff R., Sanlaville P., 1976. Sur le Quaternaire marin de la région de Mahdia, Sahel de Sousse (Tunisie). *Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. Série D, Sciences Naturelles*, 283 (16), 1715-1718

Paskoff R., Sanlaville P., 1980. Le Tyrrhénien de la Tunisie : essai de stratigraphie. *Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. Série D, Sciences Naturelles*, 290 (5), 393-396

Paskoff R., Sanlaville P., 1983. Les côtes de la Tunisie, variations du niveau marin depuis le Tyrrhénien. *Collection de la Maison de l'Orient méditerranéen. Série Géographique et Préhistorique* 2, Lyon, 192

Passaga R., 1957. Textures as characteristic of clastic deposition. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 9, 1952-1984

Pearson E.J., Farrimond P., Juggins S., 2007. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: Relationships with source inputs and environmental factors. *Org. Geochem.* 38, 1169-1195

Paulus S., 1993. Biodégradation de stéranes pétroliers. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg

Pedentchouk N., Freeman K.H., Harris, N.B., 2006. Different response of δD values of nalkanes, isoprenoids, and kerogen during thermal maturation. *Geochim. Cosmochim. ac.* 70, 2063-2072

Perthuisot J.P., 1975. La Sebkhia el Melah de Zarzis. Genèse et évolution d'un bassin salin paraliq. *Tray. Lab. Géologie, E N S Paris* 9, 252

Perthuisot J.P., 1977. De la signification du mot sebkhia en géologie. Exemples tunisiens. *Ass. Senegal. Et. Quatern. Afr. Bull. liaison, Senegal*, 44-45, 67-75.

Peters K.E. et Moldowan J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, Prentice Hall, 363

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M., 2005. *The Biomarker Guide*, vol. 2. Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Pinturier-Geiss L., Méjanelle L., Dale B., Karlsen D.A., 2002. Lipids as indicators of eutrophication in marine coastal sediments. *J. Microbiol. Method* 48, 239-257.

Pond J.L., Langworthy T.A., Holzer G., 1986. Long chain diol: a new class of membrane lipids from a thermophilic bacterium. *Science* 231, 1134-1136

Powell T.G., Mckirdy D.M., 1973. Relationship between ratio of Pristane to Phytane, crude-oil composition and geological environment in Australia. *Nature Phys. Sci.* 243, 37-39.

Poynter J., Eglinton G., 1990. Molecular composition of three sediments from hole 717c: the Bengal Fan. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 116, 155-161

Poynter J.G., Farrimond P., Robinson N., Eglinton G., 1989. Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with palaeoclimate. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Springer, Netherlands, 435-462

Prartono T., Wolff G.A., 1998. Organic geochemistry of lacustrine sediments: a record of the changing trophic status of Rostherne Mere, U.K. *Org. Geochem.* 28, 729-747

Pu Y., Zhang H., Lei G., Chang F., Yang M., Zhang W., Lei Y., Yang L., Pang Y., 2010. Climate variability recorded by n-alkanes of paleolake sediment in Qaidam Basin on the northeast Tibetan Plateau in late MIS3. *Sci. China Earth Sci.* 53, 863-870

Pu Y., Werne J.P., Meyers P.A., Zhang H. 2020. Organic matter geochemical signatures of sediments of Lake Ngoring (Qinghai-Tibetan Plateau): A record of environmental and climatic changes in the source area of the Yellow River for the last 1500 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* 551, 109-129

Q

- Quénéa K., Derenne S., Largeau C., Rumpel C., Mariotti A., 2004. Variation in lipid relative abundance and composition among different particle size fractions of a forest soil. *Org.Geochem.* 35, 1355-1370
- Quénéa K., Largeau C., Derenne S., Spaccini R., Bardoux G., Mariotti A., 2006. Molecular and isotopic study of lipids in particle size fractions of a sandy cultivated soil (Cestas cultivation sequence, southwest France): sources, degradation, and comparison with Cestas forest soil. *Org. Geochem.* 37, 20-44.

R

- Raederstorff D., Rohmer M., 1984. Sterols of the unicellular algae *Nematochrysis roscoffensis* and *Chrysotilalamellosa*: Isolation of (24E)-n-propylidenecholesterol and 24-n-propylcholesterol. *Phytochemistry* 23, 2835-2838
- Redman CH. L., 1999. *Human Impact on Ancient Environments*. University of Arizona Press, Tucson. 239
- Requejo A.G., Hieshima G.B., Hsu C.S., McDonald T.J., Sassen R., 1997. Short-chain (C21 and C22) diasteranes in petroleum and source rocks as indicators of maturity and depositional environment. *Geochim.Cosmochim. ac.* 61, 2653-2667
- Requejo A.G., Wielchowsky C.C., Klosterman M.J., Sassen R., 1994. Geochemical characterization of lithofacies and organic facies in Cretaceous organic-rich rocks from Trinidad, East Venezuela Basin. *Org.Geochem.* 22, 441-459
- Restlé A., 1983. *Etude de nouveaux marqueurs biologiques dans des pétroles biodégradés : Cas naturels et Simulations in vitro*. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg
- Rieley G., Collier R.J., Jones D.M., Eglinton G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Org.Geochem.* 17, 901-912
- Ries-Kautt M., Albrecht P., 1989. Hopane-derived triterpenoids in soils. *Chemical Geology* 76, 143-151
- Rivière A., 1977. *Méthodes granulométriques : Techniques et Interprétation*. Masson, Paris, 167
- Robinson N., Eglinton T.I., Brassell S.C., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4 methylsteroids and 5 (H)-stanols. *Nature* 308, 439-442
- Rocher V., Moilleron R., 2007. "Identification des sources d'hydrocarbures en milieu urbain : approche automatisée." http://www.sisyphes.jussieu.fr/internet/piren/rapports/archives/2000/Theme_5/th5_rocher.pdf
- Rohmer M., 1993. The biosynthesis of triterpenoids of the hopane series in the eubacteria: a mine of new enzyme reactions. *Pure and Applied Chemistry* 65, 1293-1298
- Romero-Sarmiento M.F., Riboulleau A., Vecoli M., Versteegh G.J.M., 2011. Aliphatic and aromatic biomarkers from Gondwanan sediments of Late Ordovician to Early Devonian age: An early terrestrialization approach. *Org. Geochem.* 42, 605-617
- Rontani J.F., Volkman J.K., 2005. Lipid characterization of coastal hypersaline cyanobacterial mats from the Camargue (France). *Org. Geochem.* 36, 251-272
- Rubinstein I., Sieskind O., Albrecht P., 1975. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 19, 1833-1836
- Rullkötter J., Aizenshtat Z., Spiro B., 1984. Biological markers in bitumens and pyrolyzates of Upper Cretaceous bituminous chalks from the Ghareb Formation (Israel). *Geochim. Cosmochim. ac.* 48, 151-157

S

- Saidi H., 2019. *Caractérisation des polluants organiques et inorganiques dans les sédiments de l'estuaire de Méliane*. Master Parcours GRDD. Univ Tunis El Manar. FST. 80
- Sanei H., Stasiuk L.D., Goodarzi F., 2005. Petrological changes occurring in organic matter from recent lacustrine sediments during thermal alteration by Rock-Eval pyrolysis. *Org. Geochem.* 36, 1190-1203
- Sassi S., 1969. *Contribution à l'étude de la Sebkhia Tegdimane et du Chott El Guettar*. D.E.A, Géol, Faculté des Sciences de Tunis, 107
- Schefuß E., Versteegh G.J.M., Jansen J.H.F., Sinninghe Damsté J.S., 2001. Marine and terrigenous lipids in Southeast Atlantic sediments (Leg 175) as paleoenvironmental indicators: initial results. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 175, 1-34
- Schwendinger R.B., Erdman J.G., 1963. Carotenoids in sediments as a function of environment. *Science.* 141, 808-810
- Schwoerer V., 1998. *Matière organique des sols : Etude structurale et interactions avec des substances xénobiotiques*. Thèse de Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 174

Sebag D., Disnar J.R., Guillet B., Di-Giovanni Ch., Verrecchia E.P., Durand A., 2006. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by Rock-Eval pyrolysis: Bulk characterization and quantification of degradation. *Eur. J. SoilSci.* 57, 344-356

Sebag D., Garcin Y., Adatte T., Deschamps P., Ménot G., Verrecchia E.P., 2018. Correction for the siderite effect on Rock-Eval parameters: Application to the sediments of Lake Barombi (southwest Cameroon). *Org. Geochem.* 123, 126-135

Seifert W.K., 1977. Source rock/oil correlations by C27-C30 biological marker hydrocarbons. Dans (Eds. Campos R., Goni J.) *Advances in Org. Geochem.* 1974. ENADIMSA, Madrid, 21-44

Seifert W.K., Moldowan J.M., 1979. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 77-95

Seifert W.K., Moldowan J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. Dans (Ed. Johns R.B.) *Methods in Geochemistry and Geophysics* 24. Elsevier, Amsterdam, 436-437

Shanina S. N., Galamay A. A., Ignatovich O. O., Burdel'naya N. S., Valyaeva O. V. 2018. Organic Matter of the Salt Sequence in the Southern Part of the Yakshinskoe Potassium–Magnesium Salt Deposit. *Geochemistry International.* 56, 719-734

Shiea J., Brassell S.C., Ward D., 1990. Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats: a direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments. *Org. Geochem.* 15, 223-231

Sichilongo K. F., Obuseng V. C., Okatch H., 2012. Applications of Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS): An Examination of Selected African Cases. *Chromatographia*, 75, 1017-1037

Sieskind O., Joly G., Albrecht P., 1979. Simulation of the geochemical transformation of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1675-1679

Sih C.J., Wang K.C., Tai H.H., 1968. Mechanisms of steroid oxidation by microorganisms. XIII. C22 acid intermediates in the degradation of the cholesterol side chain. *Biochemistry* 7, 796-807

Sillman, J.E., Meyers, P.A., Bourbonniere, R.A., 1996. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Org. Geochem.* 24, 463-472

Simoneit, B.R.T., 1977. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. ac.* 41, 463-476

Simoneit B.R.T., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In : Johns, R.B. (Ed.). *Biological markers in the Sedimentary Record.* Amsterdam, Elsevier, 43-100

Simoneit B. R. T., Grimalt J. O., Wang T. G., Cox R. E., Hatcher P. G., Nissenbaum A., 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. In *Advances in Organic Geochemistry 1985* (Edited by Leythaeuser D. and Rullketter J.). *Org. Geochem.* 10, 877-889

Simoneit B.R.T., Schoell M., Dias R.F., Aquino Neto F.R., 1993. Unusual carbon isotope compositions of biomarker hydrocarbons in a Permian tasmanite. *Geochim. Cosmochim. ac.* 57, 4205-4211

Simoneit B. R. T., 2002. Molecular indicators (biomarkers) of past life. *Anatomical Record* 268, 186-195

Simoneit B.R.T., 2004. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research* 33, 1255-1261

Simoneit B.R.T., 2005. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews* 24, 719-765

Simoneit B.R.T., Leif R.N., Aquino Neto F.R., Azevedo D.A., Pinto A.C., 1990. On the presence of tricyclic hydrocarbons in Permian tasmanite algae. *Naturwissenschaften* 77, 380-383

Simoneit B.R.T., McCaffrey M.A., Schoell M., 2005. Tasmanian tasmanite: II Compound specific isotope analyses of kerogen oxidation and Raney Ni reduction products. *Org. Geochem.* 36, 399-404

Sinninghe Damsté J.S., Rijipstra W. I. C., De Leeuw J. W., Schenck P. A. 1988. Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high-molecular-weight substances in sediments and crude oils. *Org. Geochem.* 13, 593- 606.

Sinninghe Damsté J.S., Xavier F., de las Heras C., 1992. Molecular analysis of sulphur-rich brown coals by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry The Type III-S kerogen. *Journal of Chromatography*, 607,361-376

- Sinninghe Damsté J.S., Xavier F., Pim F., Bergen V., de Leeuw J. W., 1993. Characterization of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulphur-rich Type I kerogens. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 389-415
- Summons R. E., Powell T. G., 1987. Identification of my1 isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 557-466
- Sun M.Y., Wakeham, S.G., 1994. Molecular evidence for degradation and preservation of organic matter in the anoxic Black Sea basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3395–3406.
- Syakti A. D., Hidayati N. V., Hilmi E., Piram A. and Doumenq P., 2013. Source apportionment of sedimentary hydrocarbons in the Segara Anakan Nature Reserve, Indonesia. *Mar.Pollut.Bull.* 74 ,141-148

T

- Takada H. Ishiwatari R. Ogura N., 1992. Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) and linear alkylbenzenesulphonates (LAS) in Tokyo Bay sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 35 (2), 141-156
- Takada H., Eganhouse R.P., 1998. Molecular markers of anthropogenic waste R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, Wiley, New York, 2883-2940
- Takahara H., Igarashi Y., Hayashi R., Kumon F., Liew P.-M., Yamamoto M., Kawai S., Oba T., Irino T., 2010. Millennial-scale variability in vegetation records from the east Asian Islands: Taiwan, Japan and Sakhalin. *Quaternary Science Reviews* 29, 2900-2917
- Tanner B.R., Uhle M.E., Kelley J.T., Mora C.I., 2007. C3/C4 variations in salt-marsh sediments: An application of compound specific isotopic analysis of lipid biomarkers to late Holocene paleoenvironmental research. *Org.Geochem.* 38, 474-484
- Tegelaar E.W., DeLeeuw J.W., Derenne S., Largeau C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochim.Cosmochim. Acta* 53, 3103-3106
- ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Schenck P.A., 1985. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy): I. Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. *Geochim.Cosmochim. Acta* 49, 2181–2191
- Tewari A., Dutta S., Sarkar T., 2018. Biomarker signatures of Permian Gondwana coals from India and their palaeobotanical significance. *Paleogeography, Paleoclimatology, Plaeoecology.* 468. 414-426.
- Tissot B., Welte D.H., 1984. *Petroleum formation and occurrence.* 2nd Edition. Berlin : Springer - Verlag 699
- Triki A. 2020. Caractérisation de la matière organique dans la nouvelle et l'ancienne embouchure de Majerda. Master Parcours GRDD. Univ. Tunis El Manar. FST. 120
- Trehy M. L., Gledhill W. E., Mieux J. P., Adamove J. E., Nielsen A. M., Perkins H. O., Eckhoff W.S., 1996. Environmental monitoring for linear alkylbenzene sulfonates, dialkyltetralin sulfonates and their biodegradation intermediates. *Environmental toxicology and chemistry.* <https://doi.org/10.1002/etc.5620150302>

V

- van Arsen B.G.K., Alexander R., Kagi R.I., 2000. Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1417-1424
- van Dorsselaer A., Albrecht P. et Connan J., 1977. Changes in the composition of polycyclic alkanes by thermal maturation. *Advances in Organic Geochemistry.* (Campos R. et Goni J., Ed.), ENADISMA, Madrid, 5359.
- Van Graas G.W., 1990. Biomarker maturity parameters for high maturities: Calibration of the working range up to the oil/condensate threshold. *Org. Geochem.* 16. 1025–1032
- Venkatesan M.I., Kaplan I.R., 1982. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. *Geochim.Cosmochim. Acta* 46, 2135–2149
- Vink A., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S., 1997. Unusual isoprenoidal carbon skeleton in the Lower Albian Niveau Paquieir black shale (Vocontian basin, SE France). In: *Eighteenth International Meeting on Organic Geochemistry.* Maastricht 1997, Abstracts Part II, Forschungszentrum, Jülich, 661–662.
- Viso A.C., Pesando D., Bernard P., Marty J.C., 1993. Lipid components of the Mediterranean seagrass *Posidonia Oceanica*. *Phytochemistry* 34, 381-387

- Vitali F., Mandalakis M., Chatzinikolaou E., Dailianis T., Senatore, G., Casalone E., Tamburini E., 2019. Benthic prokaryotic community response to polycyclic aromatic hydrocarbon chronic exposure: importance of emission sources in Mediterranean ports. *Frontiers in Marine Science* 6, 590. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00590>
- Vivian C.M.G., 1986. Tracers of sewage sludge in the marine environment. *Science of The Total Environment* 53 (1–2), 5-40
- Voishvillo N.E., Andryushina V.A., Savinova T.S., Stytsenko T.S., 2004. Conversion of androstenedione and androstadienone by sterol-degrading bacteria. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 40, 463-469.
- Volkman J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* 9, 83-99
- Volkman J. K., Kearney P. et Jeffrey S. W., 1990. A New Source of 4-Methyl Sterols and 5 (H)-Stanols in Sediments - Prymnesiophyte Microalgae of the Genus *Pavlova*. *Org. Geochem.* 15, 489-497
- Volkman J.K., Holdsworth D.G., Neill G.P., Bavor H. J., 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum-hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Total Environ.* 112, 203–219
- Volkman J.K., Revill A.T., Murray A.P., 1997. Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in aquatic environments. In: Eganhouse, R.P. (Ed.), *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. ACS Publications, Washington, DC, 110-132
- Volkman J. K., 2003. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* 60, 495-506
- Volkman J.K., 2005. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Org. Geochem.* 36, 139-159.

W

- Walters C.C., Peters K.E., Moldowan J.M., 2017. History of life from the hydrocarbon fossil record. In: Wilkes H (ed.) *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*, Series. Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate, Springer, Berlin/ Heidelberg
- Wang M., Chen H., Yu Z., Wu J., Zhu Q., Peng C., Wang Y., Qin B., 2015. Carbon accumulation and sequestration of lakes in China during the Holocene. *Global Change Biol.* 21, 4436-4448
- Wang N., Zong Y., Brodie C.R., Zheng Z., 2014. An examination of the fidelity of n-alkanes as a paleoclimate proxy from sediments of Palaeolake Tianyang, South China. *Quat. Int.* 333, 100-109
- Wang Y.H., Yang H., Chen X., Zhang J.X., Ou J., Xie B., Huang C.C., 2013. Molecular biomarkers for sources of organic matter in lacustrine sediments in a subtropical lake in China. *Environ. Pollut.* 176, 284-291
- Wang M., Wang, C., Hu, X., Zhang, H., He, S., Lv, S., 2015. Distributions and sources of petroleum, aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Bohai Bay and its adjacent river, China. *Mar. Pollut. Bull.* 90, 88-94
- Waples D.W., Machihara T., 1991. Biomarkers for geologists. A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology, *Methods in Exploration Series*. AAPG (9), 91
- Wetzel R.G., 1983. *Limnology* 2nd edition. CBS College Publishing. New York 860
- Williams J.A., Dolcater D.L., Torkelson B.E., Winters J.C., 1988. Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils. *Org. Geochem.* 13,47-59
- Wilsona S., Burnsb K., Codib S., 2001. Identifying sources of organic matter in sediments from a detritivorous coral reef fish territory. *Org. Geochem.* 32, 1257-1269
- Wingert W.S., Pomerantz M., 1986. Structure and significance of some twenty-one and twenty-two carbon petroleum steranes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2763-2769
- Winters K., Parker P.L., van Baalen C., 1969. Hydrocarbons of blue-green algae: Geochemical significance. *Science* 163, 467-468

X

- Xing L., Zhang H., Yuan Z., Sun Y., Zhao M., 2011. Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf. *Cont. Shelf Res.* 31, 1106-1115

- Xu X., Li W., Fujibayashi M., Nomura M., Nishimura O., Li X., 2015. Predominance of terrestrial organic matter in sediments from a cyanobacteria-blooming hypereutrophic lake. *Ecol. Indic.* 50, 35-43
- Xu Y., Jaffé R., 2009. Geochemical record of anthropogenic impacts on Lake Valencia, Venezuela. *Appl. Geochem.* 24, 411-418

Y

- Yang G.P., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environ. Pollution* 108, 163 - 171
- Yeagle P. L., 1985. Cholesterol and the cell membrane. *Biochim. Biophys. Acta* 822, 267-287
- Yunker B., Perreault A., Lowe C.J. 2012. Source apportionment of elevated PAH concentrations in sediments near deep marine outfalls in Esquimalt and Victoria, BC, Canada: is coal from an 1891 shipwreck the source? *Org. Geochem.*, 46. 12-37

Z

- Zaara Ben Mosbah C., Ben Ismail-Latrache K., Gueddari M., Reyss J.L., 2010. Évolution biosédimentaire du dépôt quaternaire de la lagune de l'Ariana, Tunisie (une zone humide du Maghreb nord). *Quaternaire.* 21(2), 181-194
- Zaibi C., Carbonel P., Kamoun F., Azri C., Kharoubi A., Kallel N., Jedoui Y., Montacer M., Foutugne M., 2011. Evolution du trait de côte à l'Holocène supérieur dans la sebkha el Guettiate de Skhira, golfe de Gabes (Tunisie) à travers sa faune ostracode et foraminifère. *Geobios.* 44, 101-115
- Zech M., Rass S., Buggle B., Löscher M., Zöller L., 2012. Reconstruction of the late Quaternary paleoenvironments of the Nussloch loess paleosol sequence, Germany, using *n*-alkane biomarkers 78 (2), 226-235
- Zhang Z., Zhao M., Yang X., Wang S., Jiang X., Oldfield O., Eglinton, G., 2004. A hydrocarbon biomarker record for the last 40 kyr of plant input to Lake Heqing, southwestern China. *Org. Geochem.* 35, 595-613
- Zhang Z., Zhao M., Eglinton G., Lu H., Huang C., 2006. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. *Quaternary Science Reviews* 20, 575-594
- Zhou J.L., King A.J., Readman J.W., 2005. Speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment interstitial water. in: T.D. Lekkas (Ed.) *Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology*, Vol A and B, 1692-1697
- Zhou Y., Grice K., Stuart-Williams H., Farquhar G.D., Hocart C.H., Lu H., 2010. Biosynthetic origin of the saw-toothed profile in ^{13}C and of *n*-alkanes and systematic isotopic differences between, iso- & anteiso-alkanes in leaf waxes of land plants. *Phytochemistry* 71, 388-403
- Zibrowius H., 1993. La longue séquence de Marchésieux : reconstitution des paléoenvironnements marins durant le premier cycle glaciaire de l'hémisphère nord. *Rapport brgm.99*
- Zumberge J. E., 1983. Tricyclic diterpane distributions in the correlation of Paleozoic crude oils from the Williston Basin. In *Advances in Org. Geochem.* 1981 (Edited by Bjoroy M. et al.). 738-745
- Zumberge J.E., 1987. Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: a multivariate statistics approach. *Geochim.Cosmochim. Acta* 51, 1625-1637

Textes juridiques, protocoles et conventions

Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants (POPs). 22 mai 2001, Stockholm, Suède

Protocole d'Aarhus sur Les Polluants organiques persistants (POPs). 24 juin 1998, Aarhus, Danemark

JOUE 2004. Directive 2004/107/CE Du Parlement Européen Et Du Conseil Du 15 Décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. Paru dans le *Journal Officiel de l'Union Européenne*, 2005