

BETHANY DESHPANDE

**VARIATIONS PALÉOLIMNOLOGIQUES  
DES PIGMENTS FOSSILES DANS LES LACS  
DU SUD DU QUÉBEC**

Mémoire présenté  
à la Faculté des études supérieures et postdoctorales de l'Université Laval  
dans le cadre du programme de maîtrise en biologie  
pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)

DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE  
UNIVERSITÉ LAVAL  
QUÉBEC

2012

## Résumé

Les lacs au Québec ont été soumis à une influence anthropique importante depuis l'établissement des colonies européennes, il y a quatre cents ans. Les apports anthropiques du défrichage, de l'agriculture et de l'urbanisation ont plusieurs conséquences variables pour la limnologie des lacs à travers la province. L'augmentation des températures et les périodes sans glace plus longue due aux changements climatiques au long du dernier siècle auraient pu occasionner des impacts additionnels sur la limnologie des lacs. Les rapports sur l'eutrophisation au Québec sont en croissance, mais des données limnologiques à long terme ne sont pas disponibles. L'étude présente a adopté une approche paléolimnologique afin de fournir une meilleure compréhension des changements à long terme dans les lacs du sud du Québec. Spécifiquement, ce projet a utilisé les pigments biomarqueurs prélevés dans les sédiments des lacs pour examiner la variation historique des communautés phytoplanctoniques. Les pigments photosynthétiques identifiés par chromatographie liquide de haute performance (HPLC) ont été la chlorophylle *a* (et ces dérivés) et les caroténoïdes d'algues, soient  $\beta,\beta$ -carotène, alloxanthine, crocoxanthine, diadinoxanthine, fucoxanthine, lutéine, vaucheriaxanthine, échinénone, zéaxanthine et canthaxanthine. L'âge des sédiments a été déterminé par les radio-isotopes  $^{210}\text{Pb}$  et  $^{14}\text{C}$ , et la concentration de matière organique a été déterminé par perte-au-feu.

Une analyse HPLC détaillée d'une carotte de sédiment du Lac Saint-Augustin a montré trois périodes majeures de l'eutrophisation qui correspondent aux augmentations d'activité anthropique dans le lac. Les concentrations de chlorophylle *a* ont augmenté de  $2,35 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  en 1682 à  $55,4 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  en 2011. Les biomarqueurs spécifiques des pigments fossiles ont été utilisés pour décrire l'historique de la biomasse phytoplanctonique dans le lac et a indiqué la première occurrence de floraison de cyanobactéries à la fin des années 1860. Une étude de dix lacs québécois a examiné la variabilité de l'ampleur de l'eutrophisation de la région et le synchronisme des réponses à l'enrichissement des lacs. Les résultats ont montré que les populations des cyanobactéries et des autres phytoplanctons ont augmentés à des niveaux sans précédent dans les dernières décennies. Par rapport aux conditions avant la colonisation par les Européens, il y a eu une augmentation générale de pigments et de dominance des cyanobactéries, ce qui souligne l'impact du développement anthropique sur l'eau douce de la région.

## Abstract

Quebec lakes have been subjected to substantial anthropogenic influence since the establishment of European colonies four hundred years ago. Anthropogenic inputs from land clearing, agriculture and urbanization have resulted in variable impacts on the limnology of lakes across the province. Rising temperatures and longer ice-free periods as a result of changing climate over the past century may have resulted in additional impacts on the limnology of these lakes. Reports of eutrophication in the province of Quebec are increasing, but long-term limnological data are not available. The present study adopted a paleolimnological approach to provide an improved understanding of long term change in the lakes of southern Québec. Specifically, the project employed pigment biomarkers from lake sediments to examine the historical variations in phytoplankton communities. The photosynthetic pigments identified by high performance liquid chromatography (HPLC) were chlorophyll *a* (and its derivatives) and the algal carotenoids  $\beta,\beta$ -carotene, alloxanthin, crocoxanthin, diadinoxanthin, fucoxanthin, lutein, vaucherixanthin, echinenone, zeaxanthin and canthaxanthin. Sediment age was determined by  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{14}\text{C}$ , and organic matter concentration was determined by loss-on-ignition.

The detailed HPLC analysis of a sediment core from Lac Saint-Augustin revealed three major periods of enrichment corresponding to increases of anthropogenic activity in the lake. Chlorophyll *a* concentrations increased significantly from the base of the core to present day, rising from  $2.35 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  in 1682 to  $55.4 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  in 2011. Specific fossil pigment biomarkers were used to describe the history of phytoplankton biomass in the lake, and indicated the first occurrence of cyanobacterial blooms in the 1860s. A study of ten Quebec lakes addressed the variability in magnitude of eutrophication in this region, and the synchronicity in timing and responses to enrichment among lakes. The results showed cyanobacterial and associated phytoplankton populations have risen to unprecedented levels over the last few decades of ongoing development. Relative to pre-European settlement conditions, there was an overall increase in pigments and cyanobacterial dominance, highlighting the overall impact of anthropogenic development on the freshwater resources of this region.

## Avant-Propos

L'augmentation du développement anthropique et des températures, causée par les changements climatiques, affectent les conditions des environnements aquatiques, ce qui augmente les préoccupations par rapport aux floraisons cyanobactériales sur une échelle planétaire. Ce projet de maîtrise fait partie d'une initiative qui effectue le suivi et l'analyse des floraisons de cyanobactéries dans la province de Québec, Canada. Ce mémoire est divisée en quatre chapitres. Le premier est une introduction générale au sujet des causes et conséquences des floraisons de cyanobactéries et l'usage des pigments sédimentaires comme biomarqueurs. Le deuxième chapitre inclut une analyse détaillée des pigments fossiles d'un lac hypereutrophe, le lac Saint-Augustin. Celui-ci est présenté sous forme d'article scientifique. Ce chapitre a été soumis pour publication dans le *Journal of Paleolimnology* en collaboration avec mes co-auteurs, Roxane Tremblay, Dr Reinhard Pienitz et Dr Warwick F. Vincent. Le troisième chapitre présente une analyse des données de pigments des séquences sédimentaires de dix lacs québécois, avec un emphase sur la dynamique des cyanobactéries à travers la province. Finalement, le quatrième chapitre donne les conclusions générales à propos du travail.

À travers ce projet j'ai bénéficié de l'expertise et des conseils de mes co-superviseurs, Dr Warwick F. Vincent et Dr Reinhard Pienitz, ainsi que de l'encouragement et de l'appui de Roxane Tremblay, candidate au doctorat au département de géographie. En tant qu'auteure principal, j'ai complété le travail de terrain (récupération de la carotte du Lac Saint-Augustin pendant l'hiver 2011), analysé les pigments fossiles et d'autres techniques comme décrit dans la méthodologie de cet article, avec l'aide de Roxane Tremblay (l'échantillonnage), Marie-Josée Martineau (HPLC) et Dr. Pierre Legendre (statistiques). Roxane Tremblay a fourni les données limnologiques des lacs à l'étude. Le Dr Reinhard Pienitz et le Dr Warwick F. Vincent ont supervisé la rédaction et la correction de l'article.

Ce travail a été présenté lors d'évènements locaux, nationaux et internationaux. Les résultats spécifiquement liés au Lac Saint-Augustin ont été présentés au Conseil de Bassin du lac Saint-Augustin, en février 2012. Une présentation nationale a été fait à la réunion de paléolimnologique de l'Ontario-Québec, avec le titre « *Sedimentary pigments as indicators of cyanobacterial blooms and accelerated eutrophication in an urban lake* », à Montréal

(Québec). De plus, grâce à la générosité, la passion et l'appui de professeurs et chercheurs, Charles Goldman, Richard Robarts, Michio Kumagai et Kirsten Olrik, ce travail a été présenté à la réunion étudiante du « World Water and Climate Network », tenu au « Tahoe Environmental Research Center » au Nevada (EU) et au *14th World Lake Conference* à Austin, Texas (EU) en octobre 2011.

Ce projet n'aurait pas été possible sans le financement des associations suivantes : la bourse d'échange Ontario-Québec du Gouvernement de l'Ontario, la bourse de leadership et développement durable de l'Université Laval, l'appui financier du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) sous la forme d'une bourse BESC M, et la bourse d'étude reçue en 2011 de la Fondation de Richard J. Schmeelk. Les analyses d'HPLC ont été financés par la Chaire de recherche du Canada en étude d'écosystèmes aquatiques et avec l'appui additionnel du Centre d'études nordiques par le laboratoire radiochronologie du CEN. Des analyses additionnelles ont été financées par les subventions à la découverte du CRSNG pour Reinhard Pienitz et Warwick F. Vincent, ainsi qu'une subvention octroyée à Reinhard Pienitz dans le cadre de l'entente survenue entre l'Université Laval et la firme CIMA+.

## Foreword

Increasing anthropogenic development and rising temperatures due to climate change alter the conditions of aquatic environments, and there is increasing concern about the rising importance of cyanobacterial blooms on a global scale. This Master's project is part of an initiative to monitor and understand cyanobacterial blooms in the province of Quebec, Canada. The thesis is divided into four chapters. The first is an introductory chapter on the causes and consequences of cyanobacterial blooms and the use of sedimentary pigments as biomarkers. The second chapter includes a detailed analysis of fossil pigments from hypereutrophic Lac Saint-Augustin in the form of a scientific article. This chapter has been submitted for publication in the *Journal of Paleolimnology* in collaboration with my co-authors, Roxane Tremblay, Dr. Reinhard Pienitz and Dr. Warwick F. Vincent. The third chapter provides an analysis of long-term pigment data from ten Quebec lakes, focusing on cyanobacterial dynamics and the synchronicity of eutrophication throughout the province. Finally, the fourth chapter provides general conclusions about the work.

Throughout this project I have benefitted from the expertise and guidance of my co-supervisors, Warwick F. Vincent and Reinhard Pienitz as well as the encouragement and continual support of Roxane Tremblay, PhD candidate in the Department of Geography. As principal author, I carried out the field work (core collection from Lac St-Augustin in winter 2011), pigment analysis and other techniques as described in the methodology of this paper, with help from Roxane Tremblay (field sampling), Marie-Josée Martineau (HPLC) and Pierre Legendre (statistics). Roxane Tremblay provided limnological data from the study site. Dr. Reinhard Pienitz and Warwick F. Vincent each helped with writing and proofreading the resulting article.

This work has been presented at local, national and international events. The results specifically relating to Lac Saint-Augustin was presented to the *Conseil de Bassin du lac Saint-Augustin*, February 2012. A national presentation was made at the Ontario-Quebec Paleolimnological Meeting (PALS) in May of 2011, titled « *Sedimentary pigments as indicators of cyanobacterial blooms and accelerated eutrophication in an urban lake* », held in Montreal, Quebec. Thanks to the generosity, passion and support of Dr. Charles Goldman, Dr. Richard Robarts, Dr. Michio Kumagai and Dr. Kirsten Olrik, this work was

also presented at the World Water and Climate Network annual student meeting, held at the Tahoe Environmental Research Center (TERC) in Nevada, USA, and at the 14th World Lake Conference in Austin, Texas, in October, 2011.

This project would not have been possible without funding and financial support from the following organisations: the Ontario-Quebec Exchange Fellowship from the Government of Ontario, the *Bourse de leadership et développement durable* from Université Laval, the financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) in the form of a CGS M Research Grant, and the Canada Fellowship from the Richard J. Schmeelk Foundation received in 2011. The HPLC laboratory analyses were funded by the Canada Research Chair in Aquatic Ecosystem Studies, and with additional support from the Centre d'études nordiques, via the CEN Radiochronology Laboratory. Additional analyses were funded through NSERC Discovery grants to Reinhard Pienitz and Warwick F. Vincent, as well as funding provided to Reinhard Pienitz from an agreement between Université Laval and the engineering firm, CIMA+.

## Remerciements

D'abord, j'aimerais remercier Warwick F. Vincent pour son rôle comme superviseur tout au long de ce projet. Sa patience, prévenance et gentillesse apportent une vraie inspiration, gage d'un excellent enseignant et scientifique. J'aimerais aussi remercier mon co-superviseur Reinhard Pienitz pour ses conseils et son appui à mes recherches. J'ai eu l'énorme plaisir de faire partie de deux laboratoires : le laboratoire des études des écosystèmes aquatiques de Warwick Vincent et le laboratoire de paléoécologie aquatique de Reinhard Pienitz. Les membres de ces équipes étaient incroyablement chaleureux et aimables, non seulement avec mes travaux de recherches, mais aussi avec mes découvertes personnelles du Québec. J'aimerais adresser mes remerciements à Marie-Josée Martineau, Claudia Zimmermann, Delphine Rolland, Marie Lionard, Sophie Charvet, Sophie Crèvecoeur, Sébastien Bourget, Anna Przytulska-Bartosiewicz, Paschale Bégin, Alex Mateev, Jérôme Comte, Ann-Julie Roy, Fred Bouchard, Thomas Richerol et Roxane Tremblay pour les divertissements partagés et les conversations enrichissantes. Je suis également très reconnaissante à mon comité d'évaluation (Warwick F. Vincent, Reinhard Pienitz, Rosa Galvez et Marcel Babin) pour leurs conseils, questions et commentaires, ainsi pour la correction et l'évaluation de ce mémoire. J'aimerais aussi remercier le Dr Radu Guisau, le Dr David Spring et le Dr Alexander Nenashev, pour l'encouragement et l'appui qu'ils m'ont fourni et qui m'a permis de poursuivre les études graduées. Merci à *Shad Valley International* et aux membres du personnel de *Shad Valley* avec qui je travaille depuis 2008 qui m'ont mené à l'Université Laval. Votre dévouement à l'excellence, la responsabilité, la diversité, la communauté et la créativité m'ont permis de grandir et de développer des aptitudes dans plusieurs manières inattendues. Merci à Daniel Dupuis son conseil et l'appui continu. Merci au Dr Pearlman et son équipe, ainsi qu'à l'Hospital des enfants malades, Toronto, pour tous les miracles qui rendent possible la vie elle-même. Finalement, merci à mes parents, Satish et Betty-Ann Deshpande, et ma famille : Aaji et Baba, Nick, Natty, Nevin, Suhas, Jyotika, Rohan, Jocelyn Cyr, Nicky Renaud, Tamara Hinan, Emily Murray et Nicholas Clermont, pour leur amour.



## Acknowledgements

I would firstly like to thank Warwick F. Vincent for his role as supervisor throughout this project. His patience, thoughtfulness and kindness provide a true inspiration of what it means to be a teacher and scientist. I would also like to thank my co-supervisor, Reinhard Pienitz, for his advice and support throughout my research. I had the enormous pleasure of being part of two labs: Warwick Vincent's Aquatic Ecosystem Studies lab in the department of Biology, and Reinhard Pienitz' Aquatic Paleoecology Lab in the department of Geography. These teams were incredibly welcoming and helpful, not only in terms of my research but also in my personal discovery of Quebec. Thank you for great fun and incredible conversations, Marie-Josée Martineau, Claudia Zimmermann, Delphine Rolland, Marie Lionard, Sophie Charvet, Sophie Crèvecoeur, Sébastien Bourget, Anna Przytulska-Bartosiewicz, Paschale Bégin, Alex Mateev, Jérôme Comte, Ann-Julie Roy, Fred Bouchard, Thomas Richerol, and Roxane Tremblay. I am also very grateful to the members of my evaluation committee (Warwick F. Vincent, Reinhard Pienitz, Rosa Galvez and Marcel Babin) for their very helpful advice, questions and comments, and for the correction and evaluation of this thesis. I would like to thank Dr. Radu Guiasu, Dr. David Spring and Dr. Alexander Nenashev, for the encouragement and support they provided which has enabled me to pursue graduate studies. Thank you, to Shad Valley International and the Shad Valley staff I have had the pleasure of working with since 2008, who first led me to Laval University. Your commitment to excellence, responsibility, diversity, community and creativity have enabled me to grow and develop in many unexpected ways. Thank you to Daniel Dupuis for his continual mentorship and support. Thank you to Dr. Pearlman, his team, and the Hospital for Sick Children, for every miracle which makes life itself possible. Finally, thank you to my parents, Satish and Betty-Ann Deshpande, and my family: Aaji and Baba, Nick, Natty, Nevin, Suhas, Jyotika, Rohan, Jocelyn Cyr, Nicky Renaud, Tamara Hinan, Emily Murray, and Nicholas Clermont, for their love.

*I will arise and go now, and go to Innisfree,  
And a small cabin build there, of clay and wattles made;  
Nine bean-rows will I have there, a hive for the honey-bee,  
And live alone in the bee-loud glade.*

*And I shall have some peace there, for peace comes dropping slow,  
Dropping from the veils of the morning to where the cricket sings;  
There midnight's all a glimmer, and noon a purple glow,  
And evening full of the linnet's wings.*

*I will arise and go now, for always night and day  
I hear lake water lapping with low sounds by the shore;  
While I stand on the roadway, or on the pavements grey,  
I hear it in the deep heart's core.*

The Lake Isle of Innisfree, by William Butler Yeats

# Table des matières

<b>Résumé</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>ii</b>
<b>Avant-Propos</b> .....	<b>iii</b>
<b>Foreword</b> .....	<b>v</b>
<b>Remerciements</b> .....	<b>vii</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>viii</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>x</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>xii</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1 Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
1.1 Les ressources hydriques et les changements environnementaux.....	1
1.2 Les cyanobactéries.....	3
1.2.1 L'écologie des cyanobactéries.....	3
1.2.2 Les conditions qui favorisent les floraisons de cyanobactéries.....	5
1.2.3 Les floraisons de cyanobactéries au Québec.....	6
1.3 Les pigments photosynthétiques dans les environnements aquatiques.....	7
1.3.1 Introduction aux pigments photosynthétiques.....	7
1.3.2 Les pigments et la photosynthèse.....	9
1.3.3 La photoinhibition et le cycle des xanthophylles dans les environnements aquatiques.....	10
1.3.4 La dégradation des pigments dans la colonne d'eau et la diagenèse dans les sédiments lacustres.....	11
1.3.5 Les paléopigments comme biomarqueurs.....	13
1.4 Justification scientifique.....	15
1.5 Objectifs généraux de l'étude.....	16
1.6 Hypothèses et approches.....	17
1.6.1 Pigments sédimentaires comme indicateurs de la dynamique de la population de cyanobactéries dans un lac hypereutrophe.....	17
1.6.2 Les pigments fossiles comme indicateurs de l'eutrophisation à long terme dans les lacs du sud du Québec.....	17
1.7 Plan du mémoire.....	18
<b>2 Sedimentary pigments as indicators of cyanobacterial dynamics in a hypereutrophic lake</b> .....	<b>19</b>
2.1 Résumé.....	19
2.2 Abstract.....	21
2.3 Introduction.....	22
2.4 Study Site.....	24
2.5 Materials and methods.....	25
2.5.1 Core sampling and sediment analysis.....	25
2.5.2 Sediment dating.....	26

2.5.3	Loss on ignition .....	26
2.5.4	HPLC analysis .....	26
2.5.5	Statistical analysis.....	27
2.6	Results.....	28
2.6.1	Core chronology and organic content.....	28
2.6.2	Pigments.....	29
2.6.3	Correlations between pigments.....	30
2.6.4	Biostratigraphic zonation.....	31
2.6.5	Pigment and sediment accumulation .....	31
2.7	Discussion.....	34
2.8	Conclusions.....	38
2.9	Acknowledgements.....	38
<b>3</b>	<b>Fossil pigments as indicators of long-term eutrophication in southern Quebec lakes.....</b>	<b>39</b>
3.1	Résumé.....	39
3.2	Abstract.....	40
3.3	Introduction.....	41
3.4	Materials and Methods.....	43
3.4.1	Study sites .....	43
3.4.2	Sampling and sediment analysis .....	45
3.4.3	Core Chronology.....	45
3.4.4	Organic Matter .....	46
3.4.5	HPLC Pigment Analysis .....	46
3.4.6	Statistical Methods.....	47
3.5	Results.....	48
3.5.1	Limnological characteristics .....	48
3.5.2	Core Chronologies .....	48
3.5.3	Organic Matter .....	49
3.5.4	Core stratigraphies .....	49
3.5.5	Cyanobacterial trends .....	54
3.5.6	Pigment versus organic matter content.....	57
3.5.7	Principal Component Analysis .....	60
3.6	Discussion.....	61
3.7	Conclusions.....	64
3.8	Acknowledgements.....	64
<b>4</b>	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>65</b>
<b>5</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>Annexe – Graphiques stratigraphiques .....</b>	<b>82</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> Longueur d'onde (nm) d'absorption maximale des pigments importants comme biomarqueurs dans les écosystèmes aquatiques (Jeffrey et al. 1997) .....	10
<b>Tableau 1.2</b> Les pigments et les groupes associés .....	14
<b>Table 2.1</b> Pearson product moment correlations between phytoplankton indicator pigments and chlorophyll <i>a</i> and $\beta,\beta$ -carotene. * Indicates significant at $p < 0.05$ ; ** $p < 0.01$ ; *** $< 0.001$ . NS – not significant ( $p > 0.05$ ) .....	31
<b>Table 3.1</b> Summary of physical and limnological characteristics, averaged from three summer visits at each site. Lakes are ordered by descending concentrations of chlorophyll <i>a</i> . .....	44
<b>Table 3.2</b> Calibrated $^{14}\text{C}$ dates at the base of the core from each study site. ....	48
<b>Table 3.3</b> Relationships between chlorophylls ( $\sqrt{\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}}$ ) and organic matter (%) ordered by lake trophic status. Correlation coefficient ( <i>r</i> ), degrees of freedom (DF) and p-value ( <i>p</i> ) are shown. ....	57

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> Chlorophylle vs phosphore total (Bachmann et al. 2002) .....	5
<b>Figure 1.2</b> Biomasse totale de phytoplancton vs. phosphore totale (Watson et al. 1997) ....	5
<b>Figure 1.3</b> Structure chimique de la Chlorophylle <i>a</i> (Bianchi et Canuel 2011) .....	8
<b>Figure 1.4</b> Structure chimique de la $\beta,\beta$ -carotène (Kirk 2011) .....	9
<b>Figure 1.5</b> Nombre de plans d'eau touchés par des floraisons de cyanobactéries au Québec 2004 – 2011 (MDDEP 2011) .....	15
<b>Figure 2.1</b> Location of Lac Saint-Augustin (Quebec City, Canada) and lake basin bathymetry. The dashed line demarks the extent of its catchment basin (modified from Pienitz et al. 2006). .....	25
<b>Figure 2.2</b> Core chronology of Lac Saint-Augustin. The 15 uppermost samples were analysed by $^{210}\text{Pb}$ . The lowermost sample was analysed by AMS $^{14}\text{C}$ .....	28
<b>Figure 2.3</b> Organic matter (%) content of Lac Saint-Augustin along the full length of the sediment core. ....	29
<b>Figure 2.4</b> Pigment stratigraphy of Lac Saint-Augustin showing concentrations of chlorophyll <i>a</i> , $\beta,\beta$ -carotene, vaucheriaxanthin, alloxanthin, lutein, diadinoxanthin, canthaxanthin, echinenone, and zeaxanthin from 38 core levels. Hierarchical constrained clustering performed using the CONISS method is in the right-most column. This zonation identifies the areas of greatest difference between adjacent core levels. ....	33
<b>Figure 2.5</b> Stratigraphic plot of net sedimentation and accumulation rates.....	34
<b>Figure 3.1</b> Map showing the location of the study sites in southern Quebec .....	43
<b>Figure 3.2</b> Pigment stratigraphy of eutrophic Lac Roxton .....	51
<b>Figure 3.3</b> Pigment stratigraphy of meso-oligotrophic Lac Saint-Charles .....	52
<b>Figure 3.4</b> Pigment stratigraphy of oligotrophic Lac Ouareau .....	53
<b>Figure 3.5</b> Compilation of pigment data for all sites and depths over the past 2000 years. ....	55
<b>Figure 3.6</b> Percentage change of total chlorophylls, total carotenoids, canthaxanthin, echinenone, zeaxanthin, and $\beta,\beta$ -carotene after 1850 relative to before.....	56
<b>Figure 3.7</b> Relationship between total chlorophyll <i>a</i> and organic matter in Lac Saint- Augustin ( $r = 0.897$ , $p < 0.001$ ) .....	58
<b>Figure 3.8</b> Relationship between total chlorophyll <i>a</i> and organic matter in Lac Mandeville ( $r = 0.750$ , $p < 0.001$ ).....	58
<b>Figure 3.9</b> Relationship between total chlorophyll <i>a</i> and organic matter in Lac Nairne ( $r =$ $0.547$ , $p = 0.017$ ).....	59
<b>Figure 3.10</b> Principal component analysis of present-day limnological variables and surficial sediment pigments .....	60

<b>Figure 6.1</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Mandeville (eutrophe) .....	83
<b>Figure 6.2</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Saint-Augustin (eutrophe).....	84
<b>Figure 6.3</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Roxton (eutrophe) ..	85
<b>Figure 6.4</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Nairne (mésoligotrophe).....	86
<b>Figure 6.5</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac William (mésotrophe) .....	87
<b>Figure 6.6</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Saint-Charles (mésoligotrophe).....	88
<b>Figure 6.7</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Long (mésoligotrophe).....	89
<b>Figure 6.8</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Ouareau (oligotrophe) .....	90
<b>Figure 6.9</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac des Roches (oligotrophe) .....	91
<b>Figure 6.10</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Pied des Monts (oligotrophe) .....	92

# 1 Introduction générale

Les floraisons de cyanobactéries engendrent des problèmes de qualité d'eau. Cette étude examine les variations historiques des floraisons de cyanobactéries au Québec dans le contexte des changements climatiques et anthropiques. Ce chapitre débute avec une discussion à propos des ressources hydriques, suivi de l'écologie des cyanobactéries. Ensuite, une revue littérature sur les pigments fossiles et leur utilisation comme biomarqueurs sont abordés, ainsi qu'un survol de d'autres études faites avec les pigments fossiles. Finalement, les objectifs, les hypothèses et les approches de ce mémoire sont décrits.

## 1.1 Les ressources hydriques et les changements environnementaux

L'eau est essentielle pour la survie de presque toutes les plantes et les animaux sur la planète. De plus, l'eau est une substance irremplaçable pour la formation des océans, de l'atmosphère, de la glace ainsi que des lacs et cours d'eau. L'eau, dans toutes ses formes, constitue 70 % de la surface de la planète. Bien que la plus grande partie de la surface terrestre soit couverte d'eau, seulement une petite quantité est présente sous forme d'eau douce qui forme les lacs et les rivières. Il y a près de 8,45 millions de lacs sur la surface de la Terre, mais 7,2 millions de ces lacs ont une superficie inférieure à 0,1 km<sup>2</sup> (Meybeck 1995). En Amérique du Nord, la plupart des lacs ont été formés il y a 10 000 ans, après le retrait des glaciers du Pléistocène. Jeunes et généralement peu profonds, ces lacs constituent une partie importante des ressources aquatiques de la planète.

L'eau fait partie de la vie quotidienne, mais la gestion et le soin de cette ressource présente un défi significatif pour l'être humain. Seulement 0,01 % de l'eau potable est disponible sous forme liquide et accessible sur la surface de la planète. Il y a des réserves limitées et une forte demande pour des ressources aquatiques tout autour du monde. À travers notre histoire, il y a plusieurs exemples de conflits et de crises en lien avec l'eau : la ruine de l'île de Pâques, le barrage de la rivière Yangtze, la civilisation égyptienne et le fleuve Nil, la mer Aral en sont quelques exemples classiques. Depuis les 40 dernières années, l'impact couplé de l'eutrophisation et du réchauffement planétaire remet en question la durabilité des



écosystèmes aquatiques (Moss et al. 2011). Aujourd'hui, 80 % de la population vit dans les zones où l'accessibilité de l'eau est en danger de disparaître ou de se détériorer (Vörösmarty et al. 2010).

L'eutrophisation représente un risque pour la santé des milieux aquatiques. Elle se caractérise par un apport excessif de nutriments tels que l'azote et le phosphore et engendre un déséquilibre dans la dynamique des facteurs chimiques, physiques et biologiques des lacs. Une des principales conséquences du déséquilibre est la prolifération des espèces phytoplanctoniques, surtout les cyanobactéries.

À l'échelle millénaire, l'enrichissement et l'eutrophisation des lacs sont considérés comme des processus naturels du développement des lacs. L'eutrophisation naturelle est surtout commune dans les lacs peu profonds à cause de leur morphologie et parce que les nutriments sont facilement transportés entre l'interface de l'eau et des sédiments. Les apports nutritifs sont alimentés dans les lacs par la dissolution de la roche mère ou sont apportés par les sédiments vers la colonne d'eau lors du processus de relargage interne. L'enrichissement des lacs est influencé par les échanges avec l'atmosphère, le climat, la géomorphologie du bassin et l'occupation du bassin versant. Normalement, ce processus est lent mais il peut être fortement accéléré par l'influence anthropique.

Les floraisons de cyanobactéries peuvent être engendrées et amplifiées par les activités humaines. En région agricole, les engrais et fertilisants se retrouvent fréquemment dans les cours d'eau (Robert et al. 2004). Ceci déclenche le processus d'eutrophisation et aggrave les problèmes de floraisons de cyanobactéries. Les floraisons de cyanobactéries récurrentes ont plusieurs impacts négatifs sur les populations humaines et animales. Certains genres de cyanobactéries, tels que *Anabaena* et *Microcystis*, sont capables de sécréter des toxines dans l'eau, incluant des dermatotoxines, des neurotoxines, des hépatotoxines et des toxines cancérogènes (Chorus et Bartram 1999). La présence de ces toxines limite l'accès ou l'utilisation des lacs et augmente les coûts de traitement. La bioaccumulation des toxines affecte les populations de zooplancton, les organismes microbiens et également les organismes de haut niveau trophique, comme les poissons et les humains. De plus, les milieux aquatiques deviennent peu à peu hypoxiques puis anoxiques, ce qui peut avoir un impact dévastateur sur la biodiversité. Finalement, les cyanobactéries occasionnent une

odeur et un goût désagréables à l'eau, ce qui a souvent des impacts négatifs sur l'économie de la région.

Au cours du dernier siècle, les températures moyennes au Canada ont augmenté d'environ 0,75 °C (Gullet et Skinner 1992). Pour la période de 1990 à 2100, le Groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat a prédit qu'une augmentation de la température moyenne se situerait entre 1,1 et 6,4 °C (Lemke et al. 2007). Ce changement de climat peut avoir un impact important sur les plans d'eau et surtout sur les floraisons de cyanobactéries. Les températures chaudes ont comme effet d'augmenter le taux de croissance des cyanobactéries ainsi que d'engendrer la réduction du brassage et le mélange du lac (Feuchtmayr et al. 2009; Trochine et al. 2011; Schindler 2006). Cela favorise d'autant plus une croissance importante des populations de cyanobactéries.

L'augmentation des occurrences des floraisons de cyanobactéries autour du monde soulève des questions critiques à propos de la manière de les gérer. Les changements climatiques constituent la plus grande menace pour les écosystèmes aquatiques, mais l'interaction entre les changements climatiques et l'eutrophisation est encore peu connue (Elliott 2011; Lemke et al. 2007; Paerl et al. 2008; Moss et al. 2011). Des recherches ont démontré que pendant les années 1990, autour de 40-50 % des lacs et réservoirs du monde étaient eutrophisés (Istvanovics 2009). Une bonne compréhension des causes, des fréquences et de la sévérité des floraisons de cyanobactéries, ainsi que l'identification rapide des cas de floraison, s'avèrent nécessaires pour améliorer la gestion des milieux aquatiques.

## **1.2 Les cyanobactéries**

### **1.2.1 L'écologie des cyanobactéries**

Les cyanobactéries sont un phylum comprenant diverses bactéries procaryotes qui ont été les premières à être capables de faire de la photosynthèse sur la planète, il y a 3,5 milliards d'années (Chorus et Bartram 1999; Schopf 2002). À ce jour on dénombre près de 2000 espèces de cyanobactéries identifiées dans 150 genres différents et 5 ordres (Vincent 2009). Il existe une grande diversité entre les formes de cellules, les colonies et les modes de vie des cyanobactéries. De plus, grâce à leur habilité à utiliser l'énergie solaire, les cyanobactéries ont simplement besoin d'eau, de dioxyde de carbone, de substances

inorganiques nutritives et de lumière pour survivre (Chorus et Bartram 1999). Avec ces besoins relativement simples, les cyanobactéries sont capables de survivre dans une grande variété d'environnements.

Aujourd'hui, les cyanobactéries sont parmi les espèces les plus répandues. Elles sont reconnues pour leur habileté à coloniser plusieurs milieux infertiles, incluant les sables du désert, les cendres volcaniques, la glace arctique et les roches (Whitton et Potts 2000). Les cyanobactéries peuvent survivre dans une plage de températures étendue ainsi que dans l'eau salée ou douce (Chorus et Bartram 1999).

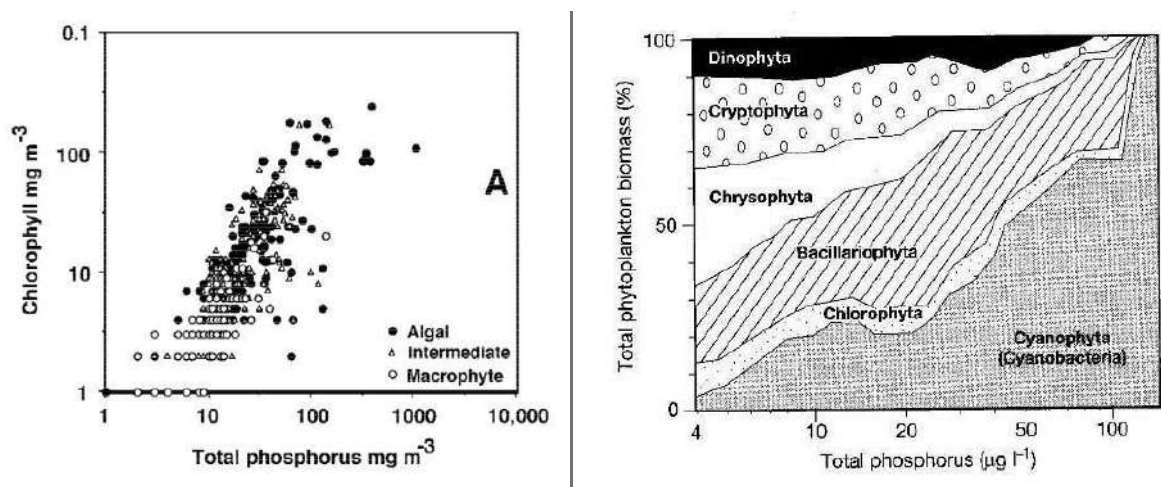
Les cellules des cyanobactéries peuvent prendre plusieurs morphologies. Elles peuvent d'ailleurs ressembler à des sphères, des cylindres, des ellipsoïdes ou des formes irrégulières (Whitton et Potts 2000). Bien que la plupart des cyanobactéries soient unicellulaires, comme les genres *Synechococcus* et *Chroococcus*, certaines forment des colonies, tels que les genres *Oscillatoria* et *Aphanizomenon* qui forment des colonies de cyanobactéries filamenteuses ou le genre *Microcystis* qui forme plutôt des agglomérations de cellules (Vincent 2009). La diversité entre les cellules et les formations de colonies fait des cyanobactéries un phylum d'organismes qui peuvent être parfois très simples et d'autres fois très complexes dans leurs modes de vie.

Au Québec, les genres *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Woronichinia* et *Microcystis* sont les genres de cyanobactéries toxiques les plus communs retrouvés dans les plans d'eau (MDDEP 2011). Les genres *Anabaena* et *Aphanizomenon* sont capables de fixer l'azote atmosphérique en azote organique grâce à l'enzyme nitrogénase. Les cyanobactéries du genre *Anabaena* sont capables de former les akinètes, soit des spores immobiles qui survivent à des conditions difficiles (comme une période froide ou un manque de substances nutritives à long terme). De plus, ces cyanobactéries ont des vacuoles remplies d'air qui leur permettent de changer leur position dans la colonne d'eau afin d'optimiser l'accès à la lumière et aux nutriments.

## 1.2.2 Les conditions qui favorisent les floraisons de cyanobactéries

Bien que les cyanobactéries soient très résistantes et capables de survivre dans presque toutes les conditions environnementales, les floraisons de cyanobactéries se produisent surtout dans des conditions spécifiques. Les populations de cyanobactéries préfèrent les lacs où les substances nutritives sont abondantes, la température de l'eau est élevée, la concentration en dioxyde de carbone dissous est élevée, le vent ou le brassage faible, et la lumière est abondante (Sukenik et al. 2009; Vincent 2009).

Le lien entre la concentration de phosphore et la productivité des lacs est bien connu (Schindler 1974; Dillon et Rigler 1974). Une concentration importante de phosphore, qui provient surtout des engrais agricoles et des effluents municipaux d'eaux usées, est souvent un élément déclencheur pour des floraisons de cyanobactéries (Schindler 1974; Elliott 2012). Parce que plusieurs espèces de cyanobactéries peuvent fixer l'azote, c'est plutôt le phosphore qui est le facteur limitant (Figure 1.1 et 1.2). De plus, les cyanobactéries ont une grande affinité chimique pour l'azote et le phosphore et sont capables de supplanter les autres organismes dans les conditions où ces substances nutritives sont en quantités limitées (Istvanovics 2009).



**Figure 1.1** Chlorophylle vs phosphore total (Bachmann et al. 2002)

**Figure 1.2** Biomasse totale de phytoplancton vs. phosphore totale (Watson et al. 1997)

Un autre facteur important pour la prolifération des cyanobactéries est la température élevée de l'eau. La croissance des cyanobactéries est maximale entre des températures de

25 °C et 40 °C (Zohary et Roberts 1987). Zhang et al. (2012) ont trouvé que lorsque les éléments nutritifs (tel que le phosphore et l'azote) sont en assez grande quantité pour maintenir une population de cyanobactéries, les variables climatiques, telles que la température et la vitesse du vent, deviennent plus importantes pour déterminer les probabilités de floraison de cyanobactéries. Les hautes températures réchauffent les eaux de surface et favorise la formation des couches de densités différentes à travers la colonne d'eau. Cette stratification atténue le brassage. Ces deux phénomènes (réchauffement et stabilisation de la colonne d'eau) favorisent la prolifération de cyanobactéries dans les zones tempérées, comme au Québec méridional vers la fin de l'été.

Les conditions qui favorisent les floraisons de cyanobactéries démontrent la complexité des écosystèmes aquatiques ainsi que l'habilité des cyanobactéries à survivre dans les milieux aquatiques du Québec. Les changements climatiques favorisent une augmentation de la température des eaux de surface des lacs et une augmentation de la durée de la période estivale. Selon plusieurs études récentes, ceci favorise la croissance des cyanobactéries, et augmente leur capacité à dominer les autres groupes phytoplanctoniques et la sévérité des floraisons (McGowan et al. 2012; Dong et al. 2011; Elliott, 2011; Trolle et al. 2011; Moss et al. 2011).

### **1.2.3 Les floraisons de cyanobactéries au Québec**

La province de Québec est un vaste territoire caractérisé par l'importance de ses richesses naturelles. Parmi ces richesses, on cite tout particulièrement les lacs puisqu'on en compte plus d'un demi-million dans la province, dont 30 sont d'une superficie supérieure à 250 km<sup>2</sup> (MDDEP 2002).

Ces lacs datent de la fin de la dernière période glaciaire et sont naturellement oligotrophes. Leur eau se caractérise par une bonne qualité de par leur degré de la transparence, leur teneur élevée en oxygène et leur faible concentration en matière organique. Néanmoins, à cause des apports extérieurs excessifs de sédiments et de nutriments d'origine agricole et anthropique, les lacs deviennent de plus en plus eutrophes. Depuis 1999, le Québec a signalé l'apparition de plusieurs floraisons de cyanobactéries dans plus de 250 lacs incluant ceux qui constituent des sources en eau potable (Robert et al. 2004). Les études récentes qui

datent de 2010 ont montré qu'il y a 115 plans d'eau avec une densité de 20 000 cellules·ml<sup>-1</sup> ou plus de cyanobactéries (MDDEP 2011) et que plusieurs lacs qui appartiennent à un seul réseau hydrographique et peuvent être affectés en même temps.

Le problème d'apparition et d'augmentation de ces floraisons de cyanobactéries dans les lacs est une conséquence des changements climatiques qui ont touché le territoire du Québec ces dernières décennies. En effet, les changements climatiques font que les températures chaudes durent plus longtemps pendant les mois d'étés et que la couverture de la glace est réduite pendant l'hiver (Lemke et al. 2007). En raison de l'augmentation de la température, les floraisons de cyanobactéries sont plus denses et peuvent durer plus longtemps durant l'année.

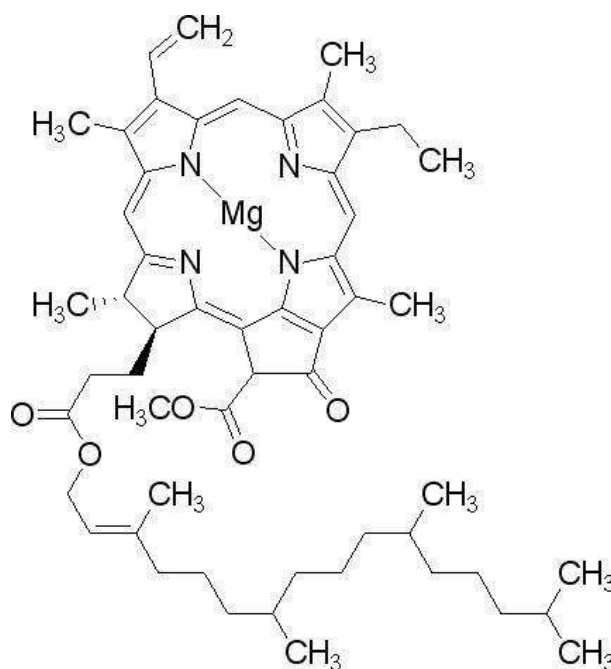
À cause de ces observations (augmentation de la température de l'eau, la réduction de la couverture de glace) et de leurs conséquences sur les milieux lacustres depuis les années 1990, l'impact des changements climatiques est devenu une préoccupation majeure des scientifiques à travers tout le Québec, tout particulièrement en ce qui concerne les floraisons des cyanobactéries qui commencent à envahir les ressources en eau potable (Robert et al. 2004). Il est ainsi primordial de comprendre l'influence et l'impact de ces floraisons sur les lacs du Québec aujourd'hui, afin de prévoir leur évolution et réduire ce phénomène.

## **1.3 Les pigments photosynthétiques dans les environnements aquatiques**

### **1.3.1 Introduction aux pigments photosynthétiques**

Les pigments sont nécessaires à l'activité photosynthétique. Ces molécules liées à des protéines se trouvent dans la membrane thylakoïde des chloroplastes, le site principal des réactions photosynthétiques (Bianchi et Canuel 2011). Les pigments absorbent l'énergie photonique du spectre visible (400 – 700 nm) et transfèrent les électrons à haute énergie, ce qui initie le processus de la photosynthèse (Emerson et Arnold 1932a,b). Il y a trois groupes de pigments : les chlorophylles, les caroténoïdes et les phycobilines. Le phytoplancton produit une variété de pigments qui permet leur utilisation comme biomarqueurs de groupes taxonomiques spécifiques.

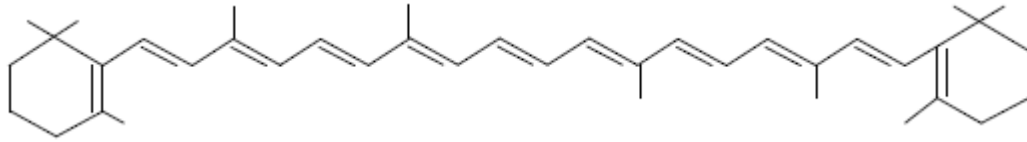
Les chlorophylles sont des pigments verts composés de tétrapyrroles cycliques avec un atome de magnésium chélaté au centre d'un anneau porphyrine (Figure 1.3). L'anneau porphyrine sert de structure stable pour la circulation libre des électrons énergisés. Il existe différents types de chlorophylles (*a*, *b*, *c*, *d*), la chlorophylle *a* étant le pigment dominant chez la plupart des autotrophes. La chlorophylle *a* se retrouve dans tous les organismes photosynthétiques, incluant les macrophytes, les algues et les cyanobactéries. Dans un écosystème aquatique, la chlorophylle *a* se dégrade rapidement à cause de l'activité bactérienne, la consommation par les métazoaires ou la lyse cellulaire (Daley et Brown 1973). Dans les sédiments, la chlorophylle *a* se retrouve souvent sous ses formes dégradées (pheophytine *a*, pheophorbide *a*, divinyle chlorophylle *a*, pyropheophorbide *a*).



**Figure 1.3** Structure chimique de la Chlorophylle *a* (Bianchi et Canuel 2011).

Les caroténoïdes sont utilisés pour la photosynthèse ainsi que la photoprotection. Ils servent de biomarqueurs principaux pour les études sur la dynamique du phytoplancton. Il existe deux types de caroténoïdes: les carotènes (par exemple,  $\beta,\beta$ -carotène,  $\beta,\epsilon$ -carotène) qui sont des hydrocarbonés, et les xanthophylles (par exemple, zéaxanthine, diatoxanthine) qui contiennent au moins un atome d'oxygène (Rowan 1989). Les caroténoïdes sont plus variés que les chlorophylles. Les caroténoïdes sont composés de plusieurs couples de liaisons (Figure 1.4), à travers lesquels les électrons à l'état excité sont transportés. Les caroténoïdes

sont de couleur jaune, orange ou rouge parce qu'ils absorbent la lumière bleue (380 – 495 nm).



**Figure 1.4** Structure chimique de la  $\beta,\beta$ -carotène (Kirk 2011)

### 1.3.2 Les pigments et la photosynthèse

La photosynthèse est le processus utilisé par les plantes pour convertir l'énergie radiative ou lumineuses en énergie chimique. Les réactions de la photosynthèse sont divisées en deux segments distincts: la phase claire et la phase sombre (Emerson et Arnold, 1932a,b).

La phase claire se situe dans la membrane thylakoïde et impliquent deux photosystèmes (PS I et PS II). Ces photosystèmes sont composés de pigments liés à des protéines et d'agents de transfert d'électrons. Au centre de chaque photosystème se trouve un centre réactif composé de deux molécules de chlorophylle *a*. Les autres pigments forment une antenne collectrice de photons, composée de chlorophylles et de caroténoïdes. L'antenne collectrice est responsable de l'absorption de l'énergie lumineuse dans les étapes initiales. Ensuite, l'énergie est transférée aux chlorophylles *a* du centre réactif. Les produits de la phase claire sont l'ATP et le NADPH.

La phase sombre se déroule dans le stroma du chloroplaste ou du cytoplasme cellulaire des cyanobactéries. Les réactions de la phase sombre conduise le NADPH (provenant de la phase claire) à réduire le  $\text{CO}_2$  en un hydrate de carbone qui sert de réserve d'énergie.

Les pigments sont nécessaires pour toute activité photosynthétique. La chlorophylle *a* est le pigment responsable du transfert des électrons à l'état excité suite aux réactions de la phase claire. Le maxima d'absorption de la lumière de la chlorophylle *a* se situe autour de 431, 615 et 662 nm (Zapata et al. 2000). Les caroténoïdes et d'autres pigments sont aussi importants pour la photosynthèse et la capture de photons d'une large gamme d'énergies. Ils permettent d'optimiser l'absorption des photons disponibles (Tableau 1.1).



**Tableau 1.1** Longueur d'onde (nm) d'absorption maximale des pigments importants comme biomarqueurs dans les écosystèmes aquatiques (Jeffrey et al. 1997)

Pigment	Maximum d'absorption (nm)
Chlorophylle <i>a</i>	431, 615, 662
$\beta,\beta$ -carotène	452, 477
Échinénone	454
Zéaxanthine	453, 478
Canthaxanthine	476
Alloxanthine	452, 482
Lutéine	446, 475
Diadinoxanthine	446, 476
Diatoxanthine	453, 481

### 1.3.3 La photoinhibition et le cycle des xanthophylles dans les environnements aquatiques

Aux fortes intensités de lumière, le centre réactionnel du photosystème II peut subir des endommages et en conséquence, devenir incapable de transformer le volume maximal d'électrons à l'état excité. La variabilité de l'intensité de la lumière dans les écosystèmes aquatiques implique que les cellules phytoplanctoniques et les autres autotrophes doivent posséder la capacité de faire des changements rapides et à court terme. Ces changements doivent s'effectuer en regard de leurs stratégies de collecte de la lumière et au niveau de leur capacité à transporter des électrons (Denman et Gargett 1983; Falkowski 1983). L'intensité de la lumière peut changer rapidement en raison des changements de conditions climatiques, de la turbidité de l'eau et du positionnement du phytoplancton dans la colonne d'eau.

La photoinhibition est une réduction du taux de photosynthèse, souvent du photosystème II, causée par les fortes intensités lumineuses. Les cellules phytoplanctoniques ont de nombreuses stratégies de photoacclimatation, dont les cycles de xanthophylles qui représentent le mécanisme d'acclimatation la plus rapide en conditions sur-optimale de la lumière (Kirk 2011).

Les xanthophylles jouent deux rôles : la photoprotection ainsi que la récolte des photons bleus-verts et le transfert de leur énergie à la chlorophylle *a* et au centre réactif. Les cycles des xanthophylles sont des processus de changement de la composition des caroténoïdes dans le photosystème II et se produisent en seulement quelques minutes. Pour le cycle des xanthophylles, quand le photosystème II atteint ses capacités maximales d'absorption de lumière, les antennes collectrices passent de l'état de pigments passeurs d'électrons vers l'état de pigments dispersant l'énergie sous forme de chaleur. Ceci empêche le transfert des électrons supplémentaires au centre réactif et protège la chlorophylle *a* des dommages.

Pour le phytoplancton, il existe deux cycles xanthophylles principaux. Le premier consiste en la transformation de la violaxanthine en anthéroxanthine et zéaxanthine. Ce cycle est observé chez les algues Chlorophytes et les Phaeophyceae ainsi que chez les plantes vasculaires, les Tracheophytes. Le deuxième cycle est le résultat de la transformation de la diatoxanthine en diadinoxanthine et intervient uniquement dans les classes d'algues de Bacillariophyceae, Chrysophyceae, et Haptophyceae (Hager 1980; Olaizola et al. 1994). L'utilisation des cycles des xanthophylles pour la photoinhibition protège le phytoplancton de l'endommagement et leur permet d'exécuter la photosynthèse d'une manière efficace.

### **1.3.4 La dégradation des pigments dans la colonne d'eau et la diagenèse dans les sédiments lacustres**

Les molécules des pigments se dégradent rapidement dans la colonne d'eau. Leavitt et Hodgson (2001) estime que plus de 95 % des composés pigmentaires se dégradent après seulement quelques jours. Il est rare que les pigments de source allochtone soient préservés dans les sédiments en raison des doubles liaisons conjuguées et de la présence de l'oxygène à travers la colonne d'eau qui rendent ces composés sensibles à la photo-oxydation et à la dégradation (Meyers 1997). Les processus de dégradation des pigments incluent l'oxydation photonique, chimique ou microbiologique, la dégradation biologique, la consommation métabolique et la lyse cellulaire (Louda et al. 2002).

Il exist deux types de réactions de dégradation (Louda et al. 1998). Les réactions de type 1 sont des réactions modificatrices, qui changent les molécules mais qui résultent en un pigment identifiable. Pour la chlorophylle *a*, une réaction modificatrice est la suppression

de l'atome central de magnésium, ce qui résulte en pheophytine *a*, une autre sorte de pigment. Les réactions de type 2 sont des réactions destructives. Dans ce cas, l'anneau macrocyclique est séparé du reste de la molécule. Ceci détruit le caractère pigmentaire et les éléments sont recyclés.

Les molécules de chlorophylle sont particulièrement vulnérables à la dégradation hypolimnétique. Leavitt et Carpenter (1990) ont trouvé des différences importantes entre les concentrations de chlorophylle dans la colonne d'eau et dans les sédiments, soit en forme pure ou sous-forme de produit dégradé. L'importance de la dégradation hypolimnétique est déterminée par la profondeur de la zone oxique par rapport à la profondeur maximale du lac, ainsi qu'au positionnement de la population d'algues dans la zone oxique (Leavitt et Carpenter 1990). La vulnérabilité des composés de chlorophylles à la dégradation hypolimnétique met en évidence l'importance de considérer les caroténoïdes dans les études de pigments, parce qu'ils sont plus stables comme biomarqueurs. Pour les caroténoïdes, les pertes des xanthophylles sont plus communes que les pertes des carotènes. En raison de leur grande stabilité, les carotènes sont souvent utilisés comme indicateurs d'abondance de phytoplancton total avec la chlorophylle *a* (Bianchi et al. 2000; Hodgson et al. 1998; Watts et Maxwell 1977).

Le broutage des cellules phytoplanctoniques de petite taille par le zooplancton entraîne une dégradation rapide des pigments (Carpenter et Bergquist 1985; Klein et al. 1986). Toutefois, la dégradation des pigments par le métabolisme zooplanctonique a été étudiée considérablement et ces produits de dégradation ont été utilisés pour identifier les taux de broutage des herbivores et comme indicateurs du volume algal (Welschmeyer et Lorenzen 1985a,b; Carpenter et al. 1988; Carpenter et Bergquist 1985; Foy 1987). Cependant, il a été déterminé que les pigments sont détruits à des taux variables pendant le broutage (McElroy-Etheridge et McCanus 1999) et ne sont plus utilisés comme indicateurs de broutage par les herbivores.

Bien que la dégradation dans la colonne d'eau est plus importante que la diagenèse, cette dernière a aussi une influence sur le signal des pigments. La diagenèse est caractérisée par des changements physiques, chimiques ou biologiques qui prennent place suite à la déposition des sédiments. Dans les écosystèmes lacustres, la concentration de l'oxygène à

l'interface des sédiments et l'eau a une forte influence sur les processus de diagenèse. Les concentrations des pigments sont plus fortes dans les lacs qui présentent un fond anoxique, en raison d'une réduction de l'oxydation des sédiments ainsi qu'une diminution de l'ingestion et de la bioturbation par la communauté benthique (Bianchi et al. 1988).

### **1.3.5 Les paléopigments comme biomarqueurs**

Au cours des dernières décennies, l'intérêt croissant pour documenter l'histoire des lacs ainsi que les améliorations apportées aux équipements scientifiques (par exemple, la chromatographie liquide de haute performance : HPLC), ont conduit les chercheurs à utiliser les pigments fossiles pour une variété d'applications paléolimnologiques. Les pigments ont été utilisés comme indicateurs de composition de communauté bactérienne (Züllig 1981; Yacobi et al. 1990; Fietz et al. 2007; Borghini et al. 2010), pour documenter l'acidification des lacs (Guilizzoni et al. 1992), pour reconstituer l'histoire de la température de l'air et du lac (von Gunten et al. 2009), comme indicateur des impacts anthropiques (Szymczak-Zyla et Kowalewska 2009; Leavitt et al. 1994; Reuss et al. 2010; Guilizzoni et Lami 1988), pour déterminer la biomasse et les changements de production primaire (Adams et Prentiki 1986; Gorham et al. 1974; Guilizzoni et al. 1983; Leavitt et Findlay 1994; Züllig 1989), pour déterminer le niveau trophique du lac (Guilizzoni et al. 1982; Valentyne 1955) et pour déterminer l'histoire de la concentration de phosphore (Guilizzoni et al. 2010). Dans les écosystèmes aquatiques, les plus hautes concentrations de pigments fossiles (par gramme de matière organique) se trouvent dans les sédiments des lacs eutrophes, avec une quantité plus faible dans les lacs oligotrophes (Gorham 1969).

Pour cette étude, dix pigments servent de bioindicateurs pour plusieurs groupes d'organismes. Les pigments et les groupes associés sont présentés dans Tableau 1.2.

**Tableau 1.2** Les pigments et les groupes associés

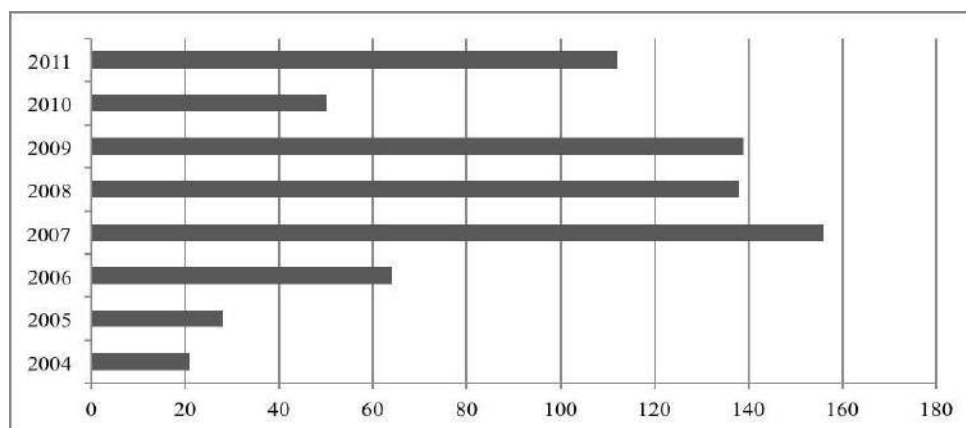
<b>Pigment</b>	<b>Groupes Associés</b>	<b>Référence</b>
Chlorophylle <i>a</i>	Toutes les algues photosynthétiques sauf les prochlorophytes	Jeffrey et al. 1997
Pheophytine <i>a</i>	Les pelottes fécales du zooplancton, forme dégradée de chlorophylle <i>a</i> dégradation dans les sédiments	Vernet et Lorenzen 1987; Bianchi et al. 1988
Pyropheophytine <i>a</i>	Produit de la dégradation de chlorophylle <i>a</i> dans les sédiments	Chen et al. 2003
Divinyle chlorophylle <i>a</i>	Prochlorophytes	Goericke et Repeta 1992
$\beta,\beta$ -carotène	Toutes les algues sauf les cryptophytes et les rhodophytes	Bianchi et al. 1997
Échinénone	Cyanobactéries	Borghini et al. 2010; Paerl, 1988; Züllig 1981
Zéaxanthine	Cyanobactéries, prochlorophytes, chlorophytes, rhodophytes	Borghini et al. 2010; Züllig 1981
Canthaxanthine	Cyanobactéries de l'ordre Nostocales (coloniales et fixatrices de l'azote)	Patoine et Leavitt 2006
Alloxanthine	Cryptophytes	Pennington et al. 1985
Lutéine	Les algues vertes : chlorophytes, euglenophytes, tracheophytes	Bianchi et Findlay 1990; Jeffrey et al. 1997
Diadinoxanthine	Diatomées, chrysophytes, dinoflagellés,	Jeffrey et al. 1997

Pour cette étude, la chlorophylle *a*, la pheophytine *a*, et la  $\beta,\beta$ -carotène sont utilisés comme indicateurs généraux de biomasse totale. Par contre, l'échinénone, la canthaxanthine et la zéaxanthine sont utilisées comme indicateurs d'abondance de cyanobactéries (Borghini et al. 2010; Züllig 1981). Canthaxanthine est un pigment qui provient des cyanobactéries Nostocales, un ordre de cyanobactéries filamenteuses (Patoine et Leavitt 2006), incluant le genre *Anabaena*. L'alloxanthine est utilisée pour représenter la biomasse de cryptophytes. Lutéine représente les chlorophytes. Enfin, la diadinoxanthine et la diatoxanthine regroupées représentent la biomasse des diatomées (Olaizola et al. 2004).

## 1.4 Justification scientifique

En 2004, le Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) a commencé à échantillonner les lacs et a créé une base de données de tous les lacs au Québec qui démontrent une concentration de cyanobactéries supérieure ou égale à 20 000 cellules  $\text{ml}^{-1}$  à au moins un endroit sur le plan d'eau. Cependant, les lacs sont seulement échantillonnés quand un citoyen, volontairement, contacte le ministère pour signaler l'apparition d'une floraison de cyanobactéries (MDDEP 2011).

En utilisant les données collectées à ce jour, on peut montrer qu'il y a une forte augmentation de floraisons de cyanobactéries au Québec depuis 2004, et surtout entre 2006 et 2007 (Figure 1.5). Toutefois, il se peut que ces données démontrent plutôt une augmentation de la sensibilisation des citoyens au sujet des floraisons de cyanobactéries, et non une véritable augmentation des floraisons de cyanobactéries.



**Figure 1.5** Nombre de plans d'eau touchés par des floraisons de cyanobactéries au Québec 2004 - 2011 (MDDEP 2011)

L'évolution et les changements de floraisons de cyanobactéries au Québec ne sont pas connus présentement. Les données existantes datent seulement de 2004 et elles ont de fortes probabilités de ne pas être représentatives de la situation réelle.

Les problèmes environnementaux qui sont reconnus aujourd'hui requièrent des données justes. Les impacts et risques associés à l'environnement global ne peuvent être efficacement compris en étant basé que sur sept années de données volontaires. Les données prises jusqu'à présent ne couvrent pas une assez longue période et ne fournissent pas le niveau de détail requis pour identifier les changements de qualité d'eau ou les impacts à long terme (Kumagai et Vincent 2003).

Cette étude utilise les données paléolimnologiques qui parviennent des sédiments des lacs. L'accumulation des sédiments à travers plusieurs années enregistre les conditions environnementales passées de la colonne d'eau. Les échantillons sont récoltés dans la zone la plus profonde du lac afin d'observer l'activité biologique et géochimique la plus représentative possible (Glew et al. 2002).

## **1.5 Objectifs généraux de l'étude**

L'objectif général de ce projet est d'identifier les occurrences de floraisons de cyanobactéries dans les plans d'eau en utilisant les informations historiques qui parviennent des sédiments. Cette étude vise à démontrer que l'accumulation des pigments fossiles des cyanobactéries peut être utilisée pour identifier les floraisons de cyanobactéries, pour comparer la différence entre les niveaux trophiques et pour étudier les dynamiques des communautés phytoplanctoniques dans les lacs du Québec. Ce projet a surtout comme objectif de créer une chronologie des floraisons de cyanobactéries dans ces lacs et de déterminer si les cas de floraisons sont généralement stables, en augmentation ou en diminution depuis les trois derniers siècles. Ceci mènerait à une meilleure compréhension des floraisons de cyanobactéries dans cette région et permettrait de tracer l'historique de leur développement trophique, influencé par le climat et par les interactions anthropiques.

## **1.6 Hypothèses et approches**

### **1.6.1 Pigments sédimentaires comme indicateurs de la dynamique de la population de cyanobactéries dans un lac hypereutrophe**

Le Lac Saint-Augustin est un lac peu-profond ( $Z_{\max} = 6,1$  m) avec un bassin versant de  $7,1 \text{ km}^2$ . Pour ce site, le moment de l'eutrophisation initiale ainsi que l'évolution des floraisons de cyanobactéries à travers l'histoire du lac ne sont pas connus. Les hypothèses de cette étude sont que des changements qualitatifs importants sont survenus dans la composition des communautés phytoplanctoniques du Lac Saint-Augustin au cours des 350 dernières années et que les floraisons de cyanobactéries sont un phénomène récent associé à l'enrichissement survenu dans les deux dernières décennies comme le révèle l'étude paléolimnologique de Pienitz et al. (2006).

Pour évaluer cette hypothèse, une carotte de sédiments de 54 cm de longueur a été prélevée du lac, datée avec du  $^{210}\text{Pb}$  et du  $^{14}\text{C}$ , et analysée par HPLC pour l'identification et la quantification des pigments fossiles.

### **1.6.2 Les pigments fossiles comme indicateurs de l'eutrophisation à long terme dans les lacs du sud du Québec**

L'histoire limnologique d'un lac est très importante pour comprendre la dynamique des changements et surtout les causes de l'enrichissement. Les études paléolimnologiques ont démontré qu'en Europe, le début de l'eutrophisation culturelle a pris place entre 1850 et 1900 (Guilizzoni et al. 1982; Bennion and Battarbee 2007; Battarbee 1999; Battarbee et al. 2010; Rose et al. 2010; McGowan et al. 2012). L'hypothèse principale de ce projet est qu'au Québec, les lacs suivent généralement une tendance similaire et qu'une augmentation de production dans les lacs au Québec peut être liée directement à une augmentation du développement anthropique sur le bassin versant.

Les sites inclus dans cette étude sont les lacs suivants : Long, des Roches, Mandeville, Nairne, Ouareau, Pied des Monts, Roxton, Saint-Augustin, Saint-Charles et William. Pour chaque site d'étude, une carotte de sédiments a été prélevée et analysée par HPLC pour identifier et quantifier les pigments fossiles. Les dix sites d'étude se trouvent



principalement au nord du fleuve Saint-Laurent, à l'exception du lac William et du lac Roxton qui sont situés sur la rive-sud. Les lacs sont petits et d'origine glaciaire, un trait dominant dans la province de Québec. La sélection des sites d'étude a été effectuée par Roxane Tremblay, candidate au doctorat du département de géographie à l'Université Laval. Les lacs forment un gradient de niveau trophique, de hyper-eutrophe à oligotrophe. Tous les lacs ont eu des floraisons de cyanobactéries au cours des dernières années à l'exception de deux lacs oligotrophes, le lac Ouareau et le lac Pied des Monts.

Les lacs représentent une diversité de propriétés physiques, biologiques et d'influence anthropologique. Par exemple, le lac Saint-Augustin est un lac hypereutrophe, avec un grand bassin versant par rapport à sa petite taille et sa faible profondeur. Quant à lui, le lac Pied des Monts n'est peuplé que depuis 150 ans et a fait l'objet d'une importante exploitation minière dans la période de 1880 à 1945. Le lac Saint-Charles est la source d'eau potable de la ville de Québec, avec une population de plus de 700 000 habitants. Chacun de ces lacs est unique et ils ont été influencés par les activités anthropiques au Québec.

En moyenne, les lacs ont une profondeur de 13,1 m. Le lac Mandeville est le moins profond, avec une profondeur maximale de 5,0 m. Le lac le plus profond est le lac William, avec une profondeur maximale de 28,0 m. En plus de leur profondeur, les lacs démontrent une variété de concentration en chlorophylle *a*, de profondeur du disque de Secchi, de pH, de conductivité et autres.

## **1.7 Plan du mémoire**

Ce mémoire comporte deux chapitres rédigés en anglais sous forme d'articles scientifiques. Le premier chapitre est une étude détaillée des dynamiques de phytoplancton et des occurrences de floraisons de cyanobactéries dans le Lac Saint-Augustin au cours des 350 dernières années. Le deuxième chapitre porte sur la variabilité de l'ampleur de l'eutrophisation de dix lacs et la dynamique de l'eutrophisation dans la province. Les références générales et les annexes suivent la conclusion générale.

## 2 Sedimentary pigments as indicators of cyanobacterial dynamics in a hypereutrophic lake

### 2.1 Résumé

Le Lac Saint-Augustin est un lac urbain situé dans une banlieue de la ville de Québec, l'une des plus anciennes villes en Amérique du Nord. Les apports anthropiques du déboisement, la construction des autoroutes et l'urbanisation dans le bassin versant ont eu des impacts sur la limnologie du lac depuis les trois derniers siècles. Dans les années récentes, ce lac a subi une eutrophisation sévère, incluant plusieurs floraisons de cyanobactéries persistantes. À l'hiver 2011, une carotte de sédiments a été extraite de la zone la plus profonde du lac. Une analyse paléolimnologique détaillée a été réalisée pour évaluer les processus de l'eutrophisation et pour déterminer l'époque de première apparition des floraisons de cyanobactéries et la variabilité ultérieure. Les pigments de chlorophylles et de caroténoïdes extraits ont été identifiés et quantifiés par chromatographie liquide de hautes performances en phase-inversé (HPLC) afin de déterminer les changements relatifs de la dynamique phytoplanctonique. Les pigments photosynthétiques identifiés incluent la chlorophylle *a* (et les produits dérivés) et les caroténoïdes d'algues, spécifiquement  $\beta,\beta$ -carotène, alloxanthine, diadinoxanthine, lutéine, vaucheriaxanthine, échinénone, zéaxanthine et canthaxanthine. Les résultats démontrent de grandes variations dans la structure de la communauté phytoplanctonique du Lac Saint-Augustin à travers les dernières 356 années. Les concentrations de la chlorophylle *a* ont fortement augmentées entre la base et la surface de la carotte, avec un changement de  $2,35 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  en 1682 jusqu'à  $55,4 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  en 2011. L'analyse biostratigraphique a démontré trois périodes d'enrichissements, avec les épisodes d'abondance cyanobactériales débutant dans les années 1860. Les maxima de cyanopigments se sont produits en 1895, 1944 et depuis 1973 jusqu'au présent. Des changements importants ont été observés depuis les années 1970, avec les augmentations de tous les groupes phytoplanctoniques. Les résultats indiquent que les floraisons de cyanobactéries ne sont pas une caractéristique récente du Lac Saint-Augustin mais qu'elles ont débutés peu après les modifications dans le bassin versant, il y a 150 ans. Cependant, les résultats montrent aussi que les populations de cyanobactéries et celles des autres groupes phytoplanctoniques ont augmentées à des niveaux sans précédent à travers les

dernières décennies, et ce, depuis le développement continu dans le bassin versant du Lac Saint-Augustin. Cette étude souligne l'utilité de l'analyse de pigments multiples dans les sédiments pour identifier les moments et les magnitudes de l'impact anthropique.

## 2.2 Abstract

Lac Saint-Augustin is an urban lake located on the outskirts of Quebec City, one of North America's oldest cities. Anthropogenic inputs from land clearing, agriculture, highway development and urbanization in the surrounding catchment have resulted in strong impacts on the limnology of the lake throughout the past three centuries. In recent years, this lake has experienced severe eutrophication, including persistent cyanobacterial blooms. In winter 2011, a sediment core was extracted from the deepest area of the lake. A detailed paleopigment analysis was used to assess eutrophication processes in the lake and to determine the timing and appearance of cyanobacterial blooms and their subsequent variability. Extracted chlorophyll and carotenoid pigments were identified and quantified via reverse-phase high performance liquid chromatography (HPLC) to examine relative changes in phytoplankton dynamics. The photosynthetic pigments identified include chlorophyll *a* (and its derivatives) and algal carotenoids, specifically  $\beta,\beta$ -carotene, alloxanthin, diadinoxanthin, lutein, vaucherioxanthin, echinenone, zeaxanthin and canthaxanthin. The results revealed large variations in the phytoplankton community structure of Lac Saint-Augustin over the past 356 years. Chlorophyll *a* concentrations increased significantly from the base of the core to present day, rising from  $2.35 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  in 1682 to  $55.4 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  in 2011. Biostratigraphical analysis revealed three major periods of enrichment, with episodes of cyanobacterial abundance starting in the 1860s. Cyanopigment maxima also occurred in 1895, 1944, and from 1973 to the present. The greatest changes occurred from the 1970s onwards, with increases of all phytoplankton groups. The results indicate cyanobacterial blooms are not a recent feature of Lac Saint-Augustin but began to occur soon after catchment modification 150 years ago. However, they also show cyanobacterial and associated phytoplankton populations have risen to unprecedented levels over the last few decades of ongoing development of the Lac Saint-Augustin catchment. This study highlights the utility of multiple pigment analysis of lake sediments for identifying the timing and magnitude of anthropogenic impacts.

## 2.3 Introduction

Persistent cyanobacterial blooms are indicators of eutrophication caused by nutrient enrichment of lakes from agricultural run-off, industrial inputs or municipal wastes. Cyanobacterial blooms impact not only the access of local populations to recreational services but also have ecological and economic impacts on an aquatic ecosystem including decreased light penetration, depletion of oxygen, release of toxins, reduced local property values, and loss of ecosystem services such as drinking water and fishing (Chorus and Bartram 1999; Vincent 2009).

Quebec City is located in south-eastern Canada and was one of the first regions colonized by the Europeans upon their arrival in North America. This region has been inhabited for more than 400 years and is an important part of the cultural and environmental history of Canada. Today, the city and surrounding region has a total population of more than 750,000. As in urban areas elsewhere in the world, the growth of this population has resulted in greatly increased pressure on Quebec's environmental and limnological resources and has heightened the need for understanding of the resulting changes.

Lac Saint-Augustin is an urban lake located 20 km west of Quebec City, in the municipality of Saint-Augustin-de-Desmaures. In the past 60 years, this lake has experienced high levels of nutrient enrichment (Roberge et al. 2002), engendering persistent phytoplankton blooms and the degradation of lake water quality. Diatom, dinoflagellate and cyanobacterial blooms have been observed over recent years. As a result of cyanobacterial blooms and the presence of cyanotoxins, human and animal contact with the water is prohibited during summer.

Lac Saint-Augustin is an excellent model system for pigment analysis. Due to its shallow depth, pigments do not travel a great distance to the sediments and therefore encounter less obstacles to preservation (Hodgson et al. 2004). The anoxic benthic zone also allows pigments to be protected from oxidation once they reach the sediments (Vinebrooke et al. 1998; Hurley and Armstrong 1991). High productivity and diverse phytoplankton groups result in strong pigment signals. Additionally, significant historical records of the region

and observations from past research provide complementary information about the ecology of this lake.

In a previous paleolimnological study on Lac Saint-Augustin, concentrations of total phosphorus were reconstructed using a diatom-based transfer function (Pienitz et al. 2006). This revealed the presence of three distinct periods of nutrient enrichment throughout the history of the lake: pre- and early settlement period (1670 – 1750), human settlement period (1750-1904), and agricultural, industrial and urban development (1904-2002). Nutrients (phosphorus, nitrogen), metals (Al, Fe, Mg, Mn, Zn, Pb, Cu), and contaminants (Cd, Cr, Ni, Pb, Hg, As) in high concentrations have also been identified in lake sediments (Galvez-Cloutier 2003; Pienitz et al. 2006). However, the past dynamics of cyanobacteria in the lake have not been addressed.

Algal pigments have been used for several decades to identify changes in phytoplankton community dynamics (Borghini et al. 2010; Fietz et al. 2007; Leavitt et al. 1994; Vinebrooke et al. 1998; Züllig 1981). Long-term fossilization of these polar molecules provides a phylum-specific record of phytoplankton biomass that can be useful for determining periods of change within an aquatic environment. Fossil pigments remain preserved in sediments for thousands of years (Watts and Maxwell 1977), which makes them valuable bio-indicators for identifying ecologically significant events over historical time scales. There has been some use of algal pigment analyses to determine cyanobacterial episodes in the past (Bianchi et al. 2000; McGowan et al. 2012) and was the approach adopted here.

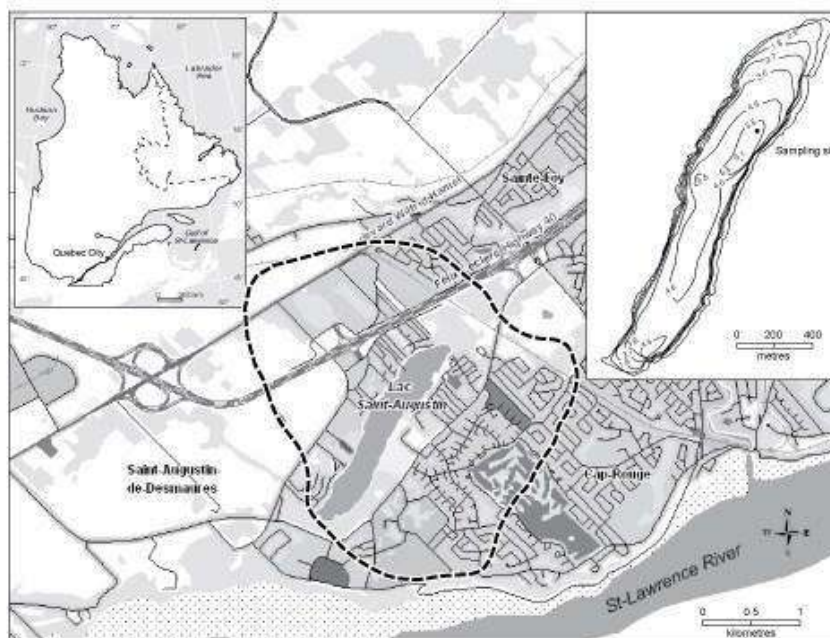
The present study focuses on fossil pigments extracted from a sediment core and used as proxies for algal biomass, providing a high temporal resolution record for past phytoplankton community dynamics. We hypothesized that Lac Saint-Augustin has shown large qualitative changes in phytoplankton composition over the past four decades and that cyanobacterial blooms are a recent phenomenon associated with the last two decades of enrichment, corresponding with reports of water quality problems. Our aims in the present study were to: (1) determine how the phytoplankton communities of Lac Saint-Augustin have changed over the past 350 years and (2) identify the initial occurrence and subsequent dynamics of cyanobacterial blooms in this lake. This study extends the knowledge base for

sedimentary pigments as indicators of eutrophication and the impact of anthropogenic development on aquatic ecosystems.

## 2.4 Study Site

Lac Saint-Augustin is located on the north shore of the Saint-Lawrence River near Quebec City, Canada (Figure 2.1). This lake has a variety of anthropogenic activities within its 7.64 km<sup>2</sup> water basin, including residential homes, farming, and urban development. The lake is bordered on one side by a highway, constructed in 1977, as well as by newly developed and older homes. Most of these homes are suburban homes, inhabited all year around, while others serve as summer cottages.

This lake has a total area of 0.672 km<sup>2</sup> and a maximum depth of 6.1 m. During the summer of 2010, Lac Saint-Augustin was visited three times at monthly intervals in summer, giving averages (SD) for the following physical and chemical properties of the surface waters of the lake. The photic zone had a depth of 3.4 (2.0) m, which was approximately half the maximum depth. The concentration of total phosphorus in the lake was 69 (47) µg L<sup>-1</sup>, with a chlorophyll *a* concentration of 55 (38) µg L<sup>-1</sup>, placing it in the hypereutrophic category. The concentration of dissolved oxygen was 6.9 (1.2) mg L<sup>-1</sup> and dissolved organic carbon was 4.8 (0.8) mg L<sup>-1</sup>. The water column was alkaline with a pH of 8.7 (0.7). The conductivity was 0.712 (0.020) mS cm<sup>-1</sup>, whereas the average summer temperature of the water column was 22 (1.2) °C. Further limnological information is given in Pienitz et al. (2006).



**Figure 2.1** Location of Lac Saint-Augustin (Quebec City, Canada) and lake basin bathymetry. The dashed line demarks the extent of its catchment basin (modified from Pienitz et al. 2006).

## 2.5 Materials and methods

### 2.5.1 Core sampling and sediment analysis

A sediment core was sampled on 27 January, 2011 via a hole in the frozen surface, using an open-barrel, manually-driven corer and plexiglass tube. The 55 cm long, 9 cm internal diameter core was extracted from a depth of approximately 5.5 m, near the point of maximum lake depth (Figure 2.1). The core was kept upright and immediately covered in opaque material to reduce displacement of sediments or degradation of fossil pigments (Leavitt and Hodgson 2001). The core was then returned to the Aquatic Paleoecology Laboratory, Laval University and stored at 4°C until it was sub-sectioned at 0.5 cm intervals between 0 and 20 cm and at 1 cm intervals between 20 and 55 cm. Two sub-samples were collected from each sediment level: one for pigment analysis and another for dating and loss on ignition analysis. Once the core had been sub-sectioned, each sample was weighed and stored at -20 °C.

Prior to sub-sectioning, the sediment lithography (sediment type and colour) was described. The uppermost part of the core (0 – 21 cm, 2011 – 1944) was composed of highly organic



material with a slurry-like consistency. The sediment was brown in colour and contained several dark-coloured gyttja laminations. Between 11 and 16 cm (1989 – 1971), a blackened, organic section was observed and density increased. This 5 cm segment was unique from the remainder of the core. The bottom segment of the core (21 – 55 cm, 1944 – 1655) was composed of high-density, gray clay material. From 21 – 39 cm (1944 – 1818), it was clay like and contained dark coloured laminations, though in lesser frequency than in the top segment of the core. From 39 – 55 cm (1818 – 1655), the clay was significantly denser and grey in colour.

### **2.5.2 Sediment dating**

Core age and chronology was estimated using  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  analysis as well as  $^{14}\text{C}$  accelerator mass spectrometry (AMS). At the Radiochronology Laboratory at the Centre for Northern Studies (Laval University), approximately 0.5 g of dry sediment was used from 15 core levels from the uppermost section of the core for analysis of  $^{210}\text{Pb}$  activity by gamma spectrometry. For  $^{14}\text{C}$ -dating, a wood sample was taken from the 54-55 cm level. Extraction was performed at the Radiochronology Laboratory and the resulting combusted  $\text{CO}_2$  gas was dated at the Keck Carbon Cycle AMS Facility (UC Irvine, California). The  $^{14}\text{C}$  result was calibrated using the CALIB 6.0 software (Stuiver and Reimer 1993; Reimer et al. 2009).

### **2.5.3 Loss on ignition**

In order to determine the sediment organic matter (OM) content, loss-on-ignition (LOI) was measured using the method described by Dean (1974). Sediment samples were taken from each centimeter of the core and freeze-dried for 96 h. Sub-samples were oven-dried for 24 h at 95 °C and then weighed before and after combustion at 550 °C for four hours. OM results were used both to determine sedimentation rates and for the calculation of pigment concentrations.

### **2.5.4 HPLC analysis**

Frozen samples of sediment (ca. 6.50 g) for pigment analysis were freeze-dried for 48 h and kept frozen at -20 °C. These were then extracted in pure acetone and argon gas was added

to each tube. Extraction continued at -20 °C for 20 h, followed by centrifugation at 4100 rpm for 10 min at +4 °C. The liquid was then filtered through 0.2 µm PTFE filters and argon was added to the vial. One hundred µL of each sample was injected into a ThermoFisher Scientific HPLC Accela 600, equipped with an Autosampler, an Accela 600 pump, a photodiode array (PDA) and a fluorescence detector. The column used was a ThermoFisher Scientific brand Hypersil Gold C8 (150 mm x 4.6mm, 3 µm). Sediment samples were immediately analysed using a reverse-phase protocol as described by Zapata et al. (2000). Pigments were identified by comparing signature peaks with those of laboratory standards (Sigma-Aldrich Canada Ltd and DHI Water and Environment). Pigment concentrations were calculated, considering the mass of the sediment sample and the average extinction coefficient of each pigment. All pigment concentrations are expressed as milligrams per gram of sediment organic matter ( $\text{mg g}^{-1} \text{OM}^{-1}$ ).

Chlorophyll *a* was used as an overall indicator of algal biomass along with  $\beta,\beta$ -carotene, which is known to be more stable over time (Leavitt and Carpenter 1990). Echinenone, canthaxanthin and zeaxanthin were used as indicators of cyanobacteria abundance (Borghini et al. 2010; Züllig 1981), however zeaxanthin is also found in green algae (Brown and Jeffrey 1992). Canthaxanthin originates from Nostocales cyanobacteria, an order of filamentous cyanobacteria (Patoine and Leavitt 2006) that includes *Anabaena* and *Aphanizomenon*, two nitrogen-fixing, potentially toxic genera that have been previously observed in the lake. Alloxanthin was used as a signature of cryptophytes (Pennington et al. 2002), lutein as a measure of chlorophytes, and diadinoxanthin and diatoxanthin were combined to represent diatom biomass, although potentially also influenced by dinoflagellates (Olaizola et al. 2004), and vaucheriaxanthin for eustigmatophytes (Owens et al. 1987; Roy et al. 2011).

### **2.5.5 Statistical analysis**

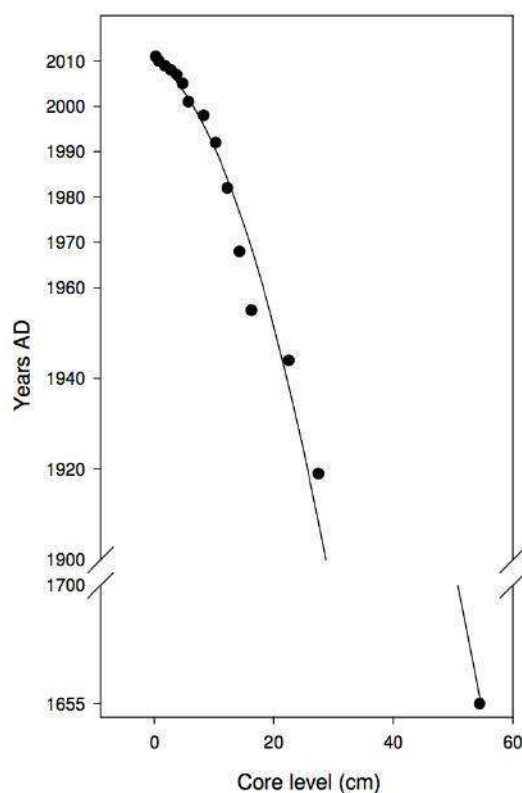
Hierarchical constrained clustering was applied as a method to objectively delimit biostratigraphic zones within the sediment core. Pigment concentrations, treated as proxies for algal group abundance, were transformed using the Hellinger transformation and the Euclidean distance measure (Legendre and Gallagher 2011) prior to Constrained Incremental Sums of Squares Cluster Analysis (CONISS) using all identified pigments

(Grimm 1987). This method constrains clusters by sample order, thereby identifying the periods of major ecological transition based on pigment concentrations.

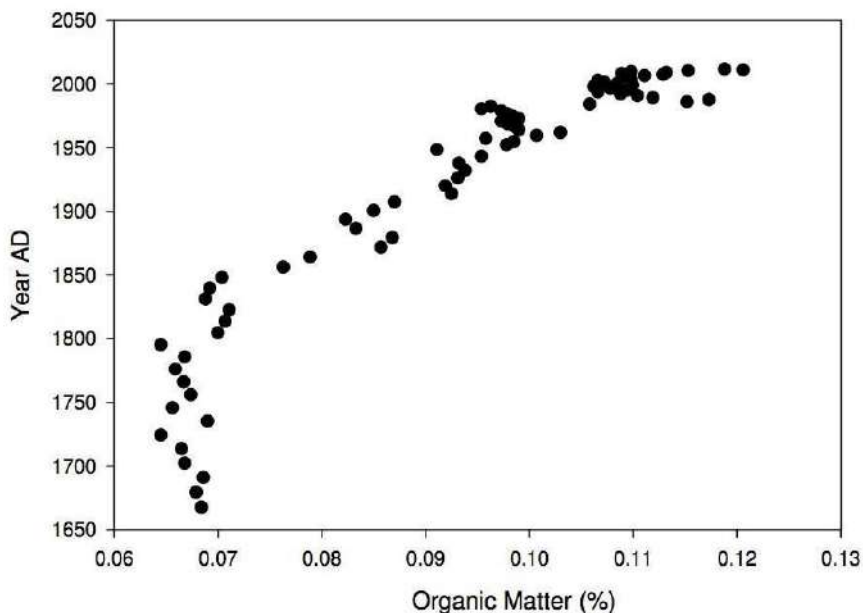
## 2.6 Results

### 2.6.1 Core chronology and organic content

The uppermost 5 cm of the core dated within the past 10 years of sedimentation (Figure 2.2). The uppermost 30 cm corresponds to the past 100 years, whereas the deepest part of the core (54-55 cm) was dated as 356 years before present ( $1655 \pm 20$  CAL AD). The percentage of organic matter in the sediments ranged from 6% to 12%, with the maximum values observed within the most recent 25 years (Figure 2.3). The organic matter content was relative constant prior to 1800 and then increased steadily beyond that date to the present.



**Figure 2.2** Core chronology of Lac Saint-Augustin. The 15 uppermost samples were analysed by  $^{210}\text{Pb}$ . The lowermost sample was analysed by AMS  $^{14}\text{C}$ .



**Figure 2.3** Organic matter (%) content of Lac Saint-Augustin along the full length of the sediment core.

## 2.6.2 Pigments

Ten pigments were identified within the 37 levels analyzed down the core. Pigment concentrations were minimal in the deepest part of the sediment core, and then increased toward the surface with peaks in 1860, 1895, 1924, 1944, and the 1980s (Figure 2.4).

There was a highly significant rise in chlorophyll *a* between the mean values at the bottom and top of the core ( $t = 3.51$ ,  $n = 5$ ,  $p = 0.008$ ). The overall minimum for all core levels was  $2.35 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  in 1682, and the maximum was  $55.4 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  in 2011. A secondary chlorophyll *a* maximum of  $24.9 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  was observed in 1895, with high associated values for several other pigments. Discernable pigment peaks were also observed in 1860 ([chlorophyll *a*] =  $15.7 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ), 1944 ([chlorophyll *a*] =  $16.2 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ), and 1993 ([chlorophyll *a*] =  $36.4 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ). 1860 marked the first date of high cyanopigments ([zeaxanthin] =  $3.37 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ; [echinenone] =  $2.45 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ; [canthaxanthin] =  $0.659 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ). Peak values of cyanopigments were also observed in 1985 ([zeaxanthin] =  $11.3 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ; [echinenone] =  $4.34 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ; [canthaxanthin] =  $1.46 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ), and in 1944 ([zeaxanthin] =  $9.29 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ; [echinenone] =  $3.04 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ; [canthaxanthin] =  $2.38 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ) when a peak of diadinoxanthin was also

observed ( $1.86 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ ). From the late 1970s onwards, the concentrations of all pigments began to increase, with the exception of canthaxanthin. The concentration of chlorophyll *a* remained above  $10.0 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$ , with an overall average of  $27.1 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  from 1979 until 2011. In the 1990s, a peak was observed of canthaxanthin, indicating dominance by Nostocales cyanobacteria. All of the cyanobacterial markers were in significantly higher concentrations at the top versus bottom of the core (mean of the uppermost and lowermost 5 levels), with a 187% increase in zeaxanthin ( $t = 4.855$ ,  $n = 5$ ,  $p = 0.001$ ), a 169% increase in echinenone ( $t = 2.988$ ,  $n = 5$ ,  $p = 0.017$ ), and a 154% increase in canthaxanthin ( $t = 4.288$ ,  $n = 5$ ,  $p = 0.003$ ). Vaucherixanthin was at relatively stable levels around  $0.10 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  from 1818 until 1983, and then rose abruptly to  $0.86 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  in 1984. This pigment reached a maximum of  $2.70 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  in 2011, and had averaged  $1.40 \text{ mg g}^{-1} \text{ OM}^{-1}$  from 1983 to 2011. All pigment concentrations observed from 1979 to the present-day were exceptionally high in comparison with the values observed at the base of the sediment core.

### 2.6.3 Correlations between pigments

There were significant correlations between many of the pigments, including between chlorophyll *a* and  $\beta,\beta$ -carotene ( $r = 0.740$ ,  $p < 0.001$ ), lutein and chlorophyll *a* ( $r = 0.926$ ,  $p < 0.0001$ ) and zeaxanthin and  $\beta,\beta$ -carotene ( $r = 0.904$ ,  $p < 0.0001$ ) (Table 2.1). There were weaker significant correlations between canthaxanthin and chlorophyll *a* ( $r = 0.314$ ,  $p < 0.05$ ) and between vaucherixanthin and chlorophyll *a* ( $r = 0.406$ ,  $p < 0.01$ ). There was a strong correlation between vaucherixanthin and diadinoxanthin ( $r = 0.964$ ,  $p < 0.0001$ ), but no significant relationship between diadinoxanthin and  $\beta,\beta$ -carotene nor between vaucherixanthin and  $\beta,\beta$ -carotene.

The cyanopigments demonstrated strong relationships. Echinenone and canthaxanthin correlate strongly ( $r = 0.575$ ,  $p < 0.001$ ) and each demonstrate strong relationships with zeaxanthin (zeaxanthin and echinenone:  $0.879$ ,  $p < 0.0001$ ; zeaxanthin and canthaxanthin:  $0.721$ ,  $p < 0.0001$ ). Zeaxanthin and lutein also correlate ( $r = 0.625$ ,  $p < 0.0001$ ).

**Table 2.1** Pearson product moment correlations between phytoplankton indicator pigments and chlorophyll *a* and  $\beta,\beta$ -carotene. \* Indicates significant at  $p < 0.05$ ; \*\*  $p < 0.01$ ; \*\*\*  $< 0.001$ . NS – not significant ( $p > 0.05$ )

	Chlorophyll <i>a</i>	$\beta,\beta$ -carotene
$\beta,\beta$ -carotene	0.740***	
Alloxanthin	0.871**	0.443*
Diadinoxanthin	0.536***	NS
Lutein	0.926***	0.608***
Vaucheriaxanthin	0.406**	NS
Zeaxanthin	0.673***	0.904***
Canthaxanthin	0.314*	0.448**
Echinenone	0.725***	0.926***

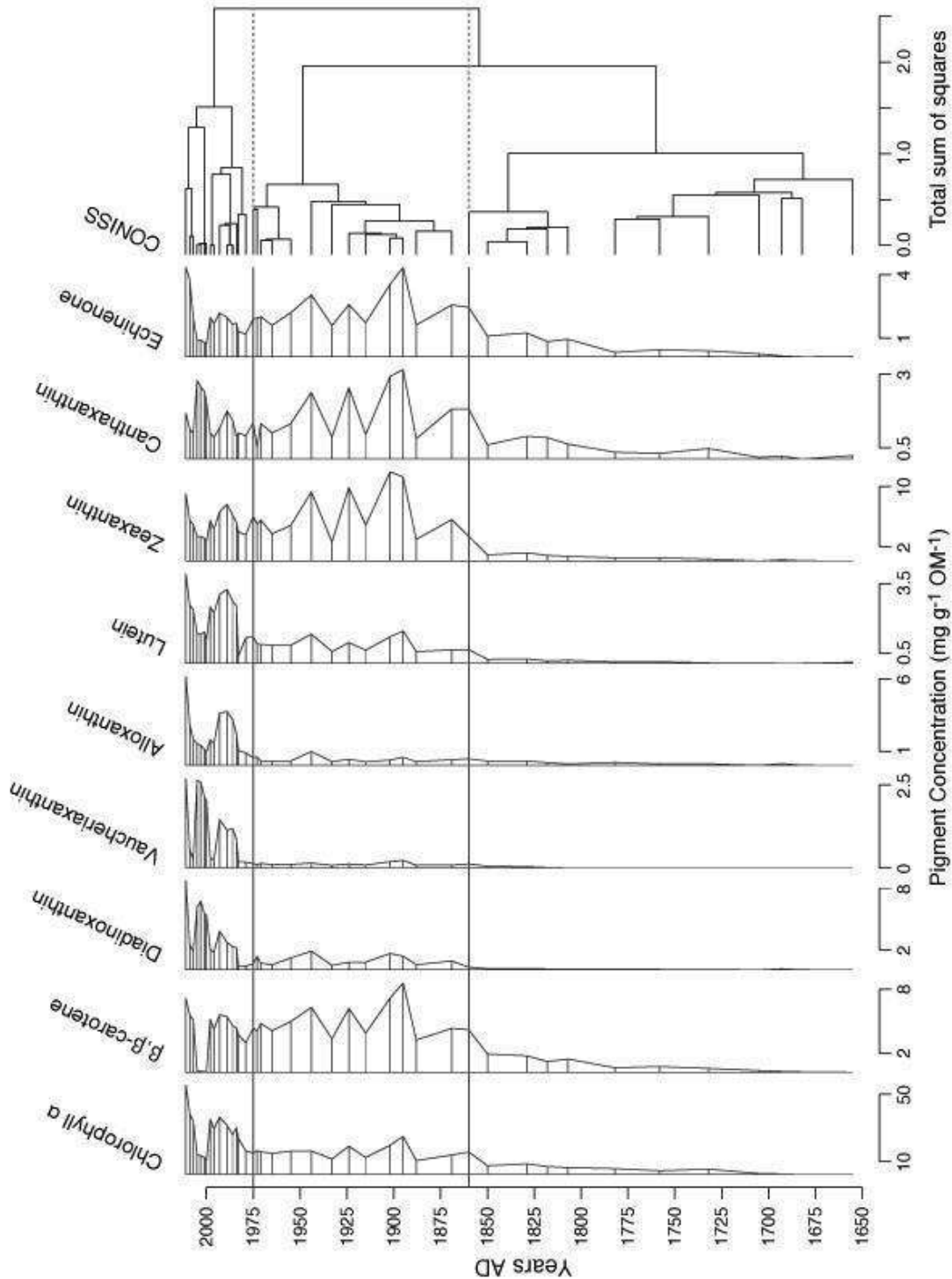
#### 2.6.4 Biostratigraphic zonation

The hierarchical cluster analysis showed the zonation of core levels based on the degrees of difference between pigment concentrations (Figure 2.4). The greatest difference was observed in core levels before and after 1975. Another division was apparent in the middle section of the core, clustering all core levels following 1869, until 1975. The uppermost section of the core was further divided into two groups: 1979–1998, and 2000–2011.

#### 2.6.5 Pigment and sediment accumulation

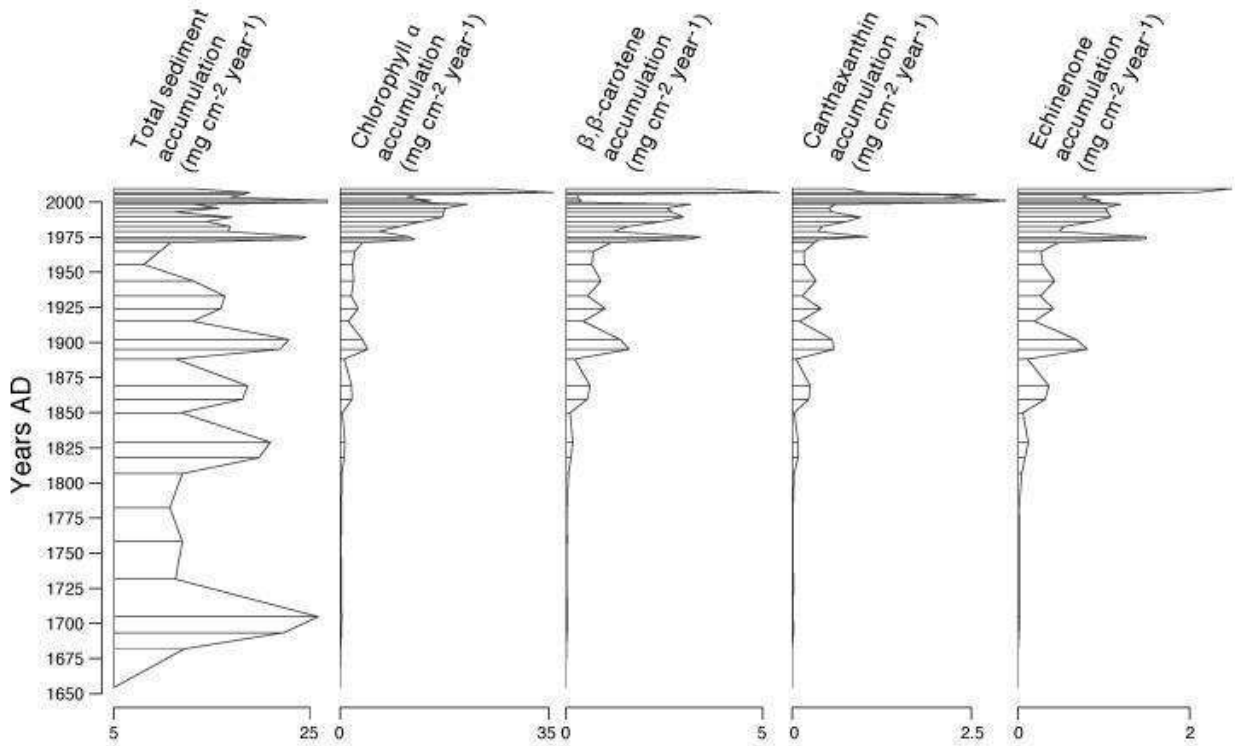
Sediment accumulation rates range from  $3.8 \text{ mg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$  in ~1955 to  $27.2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$  in 2000 (Figure 2.5). For the period 1655-1860, the average sediment accumulation rate was  $12.7 \text{ mg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ . In the second period, from 1870-1975, the average sediment accumulation rate was  $13.9 \text{ mg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ , rising to  $16.0 \text{ mg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$  in the final period 1979 – 2011. Sediment accumulation peaks are observed in 1705, 1829, 1860, 1902, and variably following 1973.

Comparisons between sediment dry weight and pigment accumulation were used to identify differences between allochthonous and autochthonous inputs. Similar trends were observed in all pigment accumulation rates, including  $\beta,\beta$ -carotene that is known to be relatively well preserved (Leavitt and Carpenter 1990). Pigment accumulation rates for Chlorophyll *a*,  $\beta,\beta$ -carotene, canthaxanthin and echinenone demonstrated the same peaks in 1902, 1829, 1860 and following 1973. No peak in pigment accumulation was observed in 1705, despite the sediment accumulation rate at that time.



**Figure 2.4** Pigment stratigraphy of Lac Saint-Augustin showing concentrations of chlorophyll *a*,  $\beta,\beta$ -carotene, vaucherixanthin, alloxanthin, lutein, diadinoxanthin, canthaxanthin, echinenone, and zeaxanthin from 38 core levels. Hierarchical constrained clustering performed using the CONISS method is in the right-most column. This zonation identifies the areas of greatest difference between adjacent core levels.





**Figure 2.5** Stratigraphic plot of net sedimentation and accumulation rates.

## 2.7 Discussion

Pigment concentrations in Lac Saint-Augustin were at least an order of magnitude higher than in most other paleopigment studies (Bianchi et al. 2000; Efting et al. 2011; Paerl et al. 2003; Reuss et al. 2010), reflecting both the eutrophic status of the lake and the high degree of preservation of fossil pigments. The maximum values are two hundred times greater than maximum concentrations observed in Lake Windermere (McGowan et al. 2011) and one hundred times greater than Lough Neagh (Bunting et al. 2007). The concentrations remained below the levels observed in Lake Taihu, a hypereutrophic lake located in eastern China, which has more than double the values observed in Lac Saint-Augustin, and is characterized by continuous blooms of *Microcystis* (Xue et al. 2007).

The paleolimnological record indicates that Lac Saint-Augustin is presently a hypereutrophic lake that has varied greatly in the past. Three pigments were used as proxies for cyanobacterial groups to improve accuracy. Canthaxanthin and echinenone demonstrated strong correlations, and both correlated with zeaxanthin, indicating that they effectively measure the same group. Zeaxanthin also correlated with lutein, and both are

secondary pigments of chlorophytes. Thus green algae likely play a role in the dynamics of both pigments, and canthaxanthin and echinenone may be less ambiguous indicators of cyanobacterial dynamics than zeaxanthin. Using the paleopigment data and other information from this sediment core, it is possible to detect close relationships between phytoplankton community responses and long-term anthropogenic development in the catchment of this urban lake.

The pigment stratigraphy of Lac Saint-Augustin (Figure 2.4) demonstrated an overall increase in algal biomass throughout the full length of the core with four distinct zones that differed in terms of pigment quantity and composition. The most recent stratum (2000 – 2011) at the very top of the core was likely to be still responding to recent sedimentation processes and rapid degradation of the most labile pigments (Leavitt and Hodgson 2001), and was therefore considered not comparable with the earlier groupings. Three main periods can be identified lower in the core (Figure 2.4), and these correspond well to the diatom zonation from a previous study (Pienitz et al. 2006). The first zone at the base of the core extends from 1655 until 1860. This zone marks a period of initial human settlement prior to major anthropogenic influence in this area. The second zone, from 1869 until 1975, is associated with intensified agricultural activities within the region and around the lake, as well as further human settlement and industrialization. Finally, the third zone, from 1979 until present day, corresponds with the period of construction of the highway bordering the lake (completed in 1977), the construction of new homes and increased urbanization. This third zone marks the most productive period within the lake and catchment area with the most severe occurrences of cyanobacterial blooms. The average sediment accumulation rate was two times greater in the most recent period than at the base of the core.

Throughout the first zone (1655 - 1860), there was a gradual increase in pigment concentrations. This period corresponds with the period of human settlement and initial land development described by Pienitz et al. (2006), from 1750 – 1904. In 1702, a peak in sediment accumulation but not pigment accumulation rates indicates a difference between allochthonous and autochthonous inputs, likely corresponding to deforestation and land clearing in the catchment area. In 1860, there was an increase in chlorophyll *a*,  $\beta$ , $\beta$ -carotene and the cyanopigments. This may correspond to significant nutrient inputs and a period of

increased productivity. A corresponding peak between sediment and pigment accumulation rates indicates that this increase was not only due to allochthonous inputs of organic matter, but also to increased autochthonous algal production. It may mark a period of further deforestation, intensified agricultural activity, and increased fertilizer inputs. The increase of cyanobacterial biomass may also mark the first occurrence of cyanobacterial blooms within this lake (Figure 2.4). Lac Saint-Augustin appeared to experience high cyanobacterial populations shortly after the establishment of human settlements, while in Europe, the onset of accelerated eutrophication tends to occur between 1850 and 1900 (Rose et al. 2010; McGowan et al. 2012), after several centuries of anthropogenic activity.

The turn of the 20th century was marked by an increase of agriculture within the region as well as industrialization and further development of infrastructure in Quebec City. A large peak of sediment and pigment accumulation was observed in 1902, with canthaxanthin and echinenone accumulation rates comparable to those of 1973. This implies a period of enrichment associated with major perturbation of the lac Saint-Augustin catchment. Throughout the period from 1869 until the 1970s, there was a further increase in overall productivity, demonstrated by steady increases in both chlorophyll *a* and  $\beta,\beta$ -carotene. This appeared to be a period of transition in the lake, with increasing effects of anthropogenic development in the catchment.

A further period of heightened activity was detected at around 1944, as demonstrated by a simultaneous increase in chlorophyll *a*,  $\beta,\beta$ -carotene, canthaxanthin, echinenone, zeaxanthin and diadinoxanthin. This may represent another period of cyanobacterial blooms in the lake, and possibly the onset of high concentrations of diatoms during spring and fall mixing.

As of 1975, there was a major increase in algal biomass production in Lac Saint-Augustin. From 1979 until 2011, this was shown by increases in phytoplankton pigments from all groups studied, with among the highest magnitudes of cyanopigment dominance for the entire record. The maximum sediment and pigment accumulation rates were observed throughout this period. The onset of this increase corresponds with the construction of the highway bordering the lake, and increased erosion during construction may have contributed to the increase in biomass. As a longer term impact of this highway, major ion

inputs into the lake likely have increased, especially during the winter months when salt is distributed on the road for de-icing. Increases in salinity may have favoured cyanobacterial growth at the expense of other freshwater phytoplankton such as diatoms and green algae that have relatively low tolerances to rising salinity (Hart et al. 1991, Nielsen et al. 2003, Tonk et al. 2007). It is possible that the road salt also contained nutrients such as phosphate, which would have further stimulated cyanobacterial growth. In Lac Saint-Augustin, construction of the highway and increased salt inputs can also be linked to the appearance of the pigment vaucheriaxanthin. Vaucheriaxanthin is a major carotenoid of eustigmatophytes, and it appeared in significant concentrations after 1983. These small (2 – 32  $\mu\text{m}$ ), unicellular algae are most commonly associated with nutrient-rich, non-stratified, cold waters (Salmaso and Tolotti 2009), which provide optimal growing conditions for these populations (Hegewald et al. 2007). Eustigmatophytes also grow well in saline environments (Hu and Gao 2006).

It is possible that Lac Saint-Augustin underwent a regime shift in the 1970s, from abundant macrophytes to dense phytoplankton, as described in shallow lakes elsewhere that have been subject to increased nutrient loading (Hargeby et al. 2004; Jeppensen et al. 1998). Thick macrophyte beds were observed in the 1960s (J. Larochelle, per comm.), but of unquantified extent. Macrophytes are more restricted in distribution today, and may be limited by light availability as a result of the overlying turbid, algal-rich water. Macrophyte dominance enhances phosphorus retention within lake sediments (Carpenter 1981; Scheffer 1998), and phosphorus release from the sediments of Lac Saint-Augustin has been observed during periods of intermittent stratification and anoxia (Bouchard-Valentine et al. 2004). Both of these factors may have combined with increased external loading to accelerate the recent degradation of the lake and the shift towards increasing dominance by cyanobacterial pigments in the sediment profile.

The intense anthropogenic development, reduction in forest cover, and urbanization have seriously perturbed the Lac Saint-Augustin ecosystem. Although there is evidence of cyanobacterial episodes in the past, the concentrations of pigments observed within the past 40 years are the highest in the past 356 years and are significantly above the levels observed prior to the development of the highway or city.

## 2.8 Conclusions

This study demonstrates the effectiveness of HPLC pigment analysis in determining phytoplankton community dynamics and periods of transition within temperate, hypereutrophic lakes. Cyanopigment biomarkers have been used previously to determine the onset of eutrophication relating to increased nutrient input (Efting et al. 2011; Bianchi et al. 2000; Paerl et al. 2003) as well as climate change (Reuss et al. 2009; Squier et al. 2002). As a result of improved HPLC technology and methodology, identification and quantification of fossil pigment molecules can provide detailed information about cyanobacterial and phytoplankton dynamics. Using the combination of echinenone, zeaxanthin and canthaxanthin as proxies for cyanobacterial biomass, it was possible to identify the first cyanobacterial bloom event of Lac Saint-Augustin in the 1860s.

In 350 years, Lac Saint-Augustin has changed significantly. Though it was lower in phytoplankton biomass three centuries ago, this lake is now hypereutrophic and has experienced cyanobacterial blooms since before the 20<sup>th</sup> century and diatom blooms from the 1940s onwards. Since 1975, this lake has experienced the highest levels of phytoplankton biomass observed in its entire historical record. Anthropogenic development and construction within the catchment area have contributed to and accelerated the deteriorating ecological condition of this lake. Paleopigment analysis of the type applied here provide insights into the history of urban lakes such as Lac Saint Augustin, and will contribute to their environmental management.

## 2.9 Acknowledgements

This study was funded by NSERC (Ottawa, Canada), CIMA+, and FQRNT through the Centre d'études nordiques (CEN). We thank R. Galvez and Denis Jobin for their support with sediment sampling, M-J Martineau for laboratory assistance in preparing and analysing samples, and Dermot Antoniadis and Marie Lionard for advice on protocols.

### **3 Fossil pigments as indicators of long-term eutrophication in southern Quebec lakes**

#### **3.1 Résumé**

Le développement urbain dans la province de Québec, Canada, a débuté avec l'établissement des colonies européennes, il y a quatre cents ans, et a provoqué une augmentation de la pression anthropique sur les lacs de cette région nord-tempérée. L'étude actuelle a utilisé des pigments fossiles de sédiments lacustres comme biomarqueurs afin d'examiner l'ampleur des modifications des communautés phytoplanctoniques de dix lacs au sud du Québec. Spécifiquement, notre but était de déterminer la variabilité de la magnitude de l'eutrophisation dans la région et le synchronisme et les réponses de l'enrichissement dans les lacs. Les pigments photosynthétiques ont été identifiés par chromatographie liquide de haute performance en phase-inversée, notamment la chlorophylle *a* et ses produits dérivés, et les caroténoïdes d'algues  $\beta,\beta$ -carotène, alloxanthine, crocoxanthine, diadinoxanthine, fucoxanthine, lutéine, vauchériaxanthine, échinénone, zéaxanthine et canthaxanthine. Les pigments biomarqueurs des cyanobactéries ont fourni un enregistrement des floraisons de cyanobactéries sur plus de 350 ans. Une corrélation significative a été observée entre la concentration de chlorophylle totale et le % de matière organique dans les sédiments des lacs eutrophes, mais pas dans les lacs non-eutrophes, ce qui suggère une dominance de sources de carbone autochtones qui provient de la production d'algues dans le premier cas. L'analyse en composantes principales des sédiments de surfaces et les variables limnologiques contemporaines indiquent des relations étroites entre les pigments fossiles et les variables suivantes : phosphore totale, azote totale, chlorure, matière en suspension et température de l'eau. Par rapport aux conditions antérieures à l'implantation des Européens, on observe une augmentation de plusieurs pigments, y compris des biomarqueurs des cyanobactéries au cours des derniers 150 ans. L'eutrophisation de ces lacs au future sera probablement aggravée par les effets des changements climatiques.

### 3.2 Abstract

Urban development in the province of Quebec, Canada, began with the establishment of European colonies four hundred years ago, and has resulted in increasing anthropogenic pressure on the lakes of this region. The current study employed fossilized pigment bio-markers from sediments to examine the extent of phytoplankton shifts in ten lakes located in southern Quebec. Specifically, our aim was to determine the variability in magnitude of eutrophication in this region, and the synchronicity in timing and responses to enrichment among lakes. Photosynthetic pigments were identified by high performance liquid chromatography (HPLC) including chlorophyll *a* and its derivatives, and the algal carotenoids  $\beta,\beta$ -carotene, alloxanthin, crocoxanthin, diadinoxanthin, fucoxanthin, lutein, vaucherixanthin, echinenone, zeaxanthin and canthaxanthin. Specific cyanobacterial pigment markers provided a record of bloom dynamics over more than 350 years. There was a significant correlation between total chlorophyll content and % organic matter in eutrophic lake sediments but not in less enriched lakes, indicating the dominance of autochthonous carbon sources via algal production in the former. Principal component analysis of surficial sediments and present-day limnological variables indicated strong relationships between a pigment index of cyanobacterial dominance and the following limnological variables total phosphorus, total nitrogen, chloride, total suspended solids and water temperature. Relative to pre-European settlement conditions, there was an overall increase in most pigments, including cyanobacterial biomarkers, over the last 150 years. The ongoing eutrophication of these lakes will likely be compounded by the effects of climate change.

### 3.3 Introduction

Eutrophication of lakes is caused by increased nutrient loading (phosphorus and nitrogen) and can result in major changes to nutrient cycling, water transparency and biological community structure (Wetzel 2000). In recent decades, global climate change has been identified as an additional stressor acting on lake ecosystems, with physical, chemical and biological effects (Williamson et al. 2009). In the north temperate zone, for example, earlier ice break-up dates and later freeze-up dates have already been observed, with implications for lake temperature, stratification and mixing regimes (Lemke et al. 2007). The interactions between climate change and eutrophication are still poorly understood (Elliott 2011; Feuchtmayr et al. 2009; Moss et al. 2011), however one mechanism affecting water quality that may be sensitive to both phenomena is the production of cyanobacterial blooms. Cyanobacteria are favoured by warmer temperatures as well as high nutrient concentrations, and coupled increases in water temperature and nutrient loading may promote a shift towards cyanobacterial dominance of phytoplankton communities (Vincent 2009, and references therein).

Thousands of freshwater lakes are distributed across the landscape of southern Québec, Canada. The province of Québec has a total area of more than 1.5 million km<sup>2</sup>, approximately 12 % of which is covered by freshwater; this amounts to 3% of the world's renewable freshwater resources (MDDEP 2011). From 1999-2008, the province of Quebec determined the trophic status of 537 lakes, using total phosphorus, chlorophyll *a* and water transparency as indicators. This revealed that 70 % of the lakes could be classified as oligotrophic or oligo-mesotrophic (MDDEP 2011). Twenty-seven per cent of the lakes were identified as mesotrophic or meso-eutrophic, and 3% were classified as eutrophic or hyper-eutrophic (MDDEP 2011). However, from 2004 to 2007, the number of lakes reported as experiencing cyanobacterial blooms grew from 21 to 156. Twenty of these lakes experienced cyanobacterial blooms throughout three consecutive years (MDDEP 2011). It is not clear, however, whether these records indicate increased bloom occurrence, for example associated with eutrophication and climate warming, or simply an increased perception of such blooms. Determining historical reference conditions is critical for assessing the actual magnitude of these apparent changes.

Fossilized algal pigments have been used for several decades to identify changes in phytoplankton community dynamics (e.g., Borghini et al. 2010; Fietz et al. 2007; Leavitt et al.



1994; Züllig 1981). Pigment degradation is a highly variable process which occurs both within the water column and sediments. Pigment degradation rates vary due to differences in turbidity, lake morphometry, zooplankton grazing rates and microbial processes (Leavitt 1993). However, long-term fossilization of these polar molecules provides a phylum-specific record of phytoplankton biomass that can be useful for determining periods of change within an aquatic environment (Pienitz and Vincent 2003). In some cases, stable fossil pigments remain preserved in sediments for thousands of years, making them valuable bio-indicators for identifying ecologically important changes over long timescales (Watts and Maxwell 1977; Szymczak-Zyla and Kowalewska 2009).

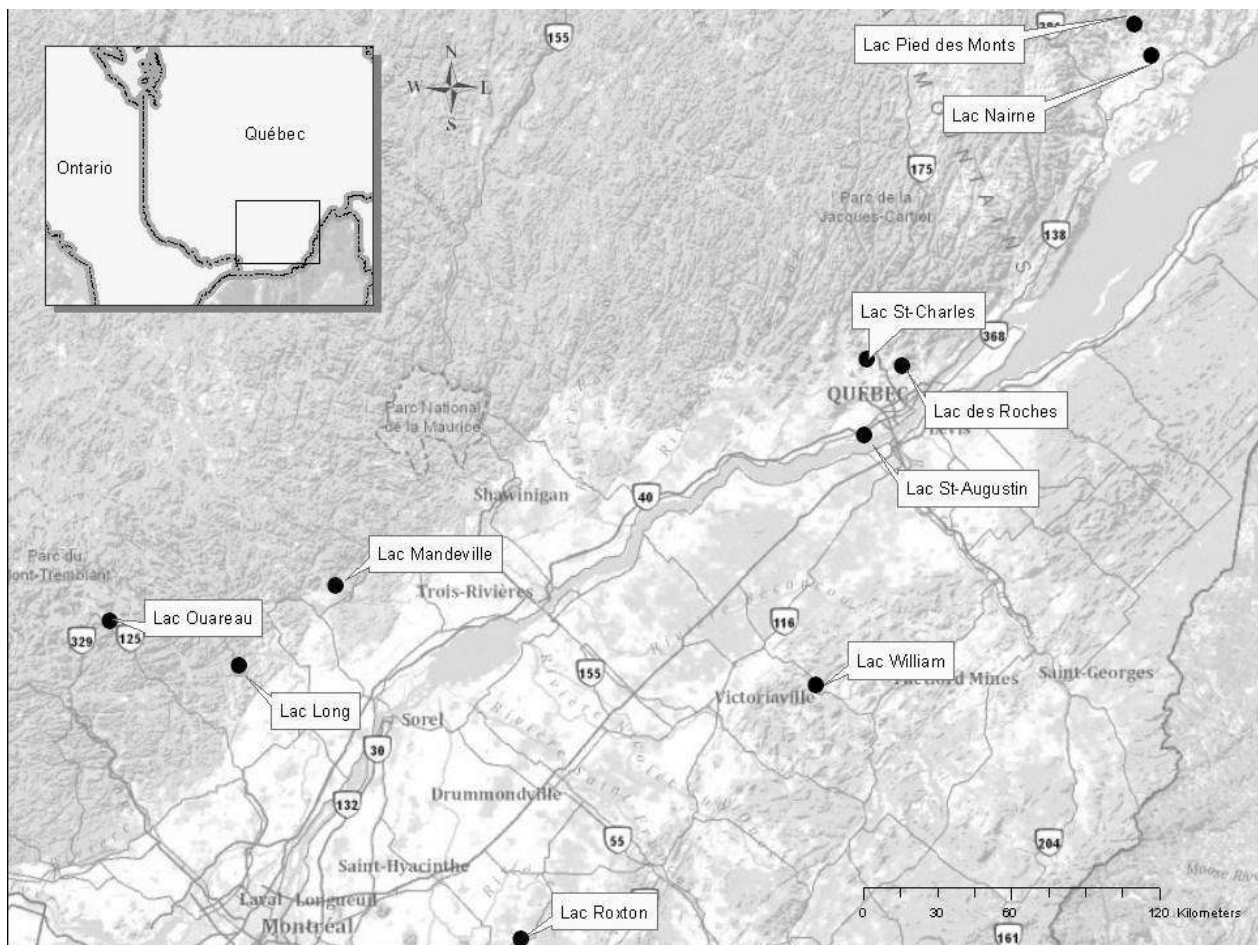
Previous paleolimnological studies in southern Quebec lakes have focused mostly on fossil diatoms in sediment cores. A study of a 3.2 m core with a maximum age of 11,000 years was analyzed from Pink Lake, Gatineau Park, Quebec (Jones et al. 1984) and a detailed analysis of diatom fossils was undertaken in Lac Saint-Augustin, an urban lake near Québec City, over the past 350 years (Pienitz et al. 2006). Both studies identified changes that were likely associated with deforestation, colonisation, and eutrophication processes.

The current study employed fossilized pigment bio-markers from sediments to examine the variability of phytoplankton communities in ten lakes located in southern Quebec. The pigments were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) and provided long-term information about the historical baseline and changes in cyanobacteria, diatoms, chlorophytes, eustigmatophytes and other phytoplankton groups. The main study objective was to determine the variability in magnitude of eutrophication in this region, and the synchronicity in timing and responses to enrichment among lakes. A secondary objective was to determine the controls on cyanobacterial dominance and link present-day limnological variables to sedimentary pigments to better understand the history of cyanobacterial dynamics. To address both of these objectives, we explored the feasibility of an index of cyanobacterial dominance based on three of the signature carotenoids of this phytoplankton group.

## 3.4 Materials and Methods

### 3.4.1 Study sites

The studied waterbodies were located from latitude 45 to 48 °N (**Figure 3.1**), with eight on the northern side of the St-Lawrence River, and two located on its southern shore (Lac William and Lac Roxton). All of the lakes were small, relatively shallow and of glacial origin, like most lakes throughout Québec, and spanned a range of trophic conditions from oligotrophic to hyper-eutrophic. All but two of the lakes (Lac Ouareau and Lac Pied des Monts) have experienced cyanobacterial blooms in recent years. The lakes varied in area, catchment area and anthropogenic influence, and ranged in maximum depth from 5 (Lac Mandeville) to 28 m (Lac William).



**Figure 3.1** Map showing the location of the study sites in southern Quebec

**Table 3.1** Summary of physical and limnological characteristics, averaged from three summer visits at each site. Lakes are ordered by descending concentrations of chlorophyll *a*.

Lake	Trophic status	Chl <i>a</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$Z_{\text{max}}$ (m)	Lake area ( $\text{km}^2$ )	Catchment basin area ( $\text{km}^2$ )	Total phosphorus ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Secchi depth (m)	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	Conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Dissolved organic carbon (mg $\text{L}^{-1}$ )
<b>Mandeville</b>	Eutrophic	79.4	5.0	1.6	43.7	27.70	0.9	22	9.1	47.0	5.05
<b>Saint- Augustin</b>	Eutrophic	55.2	5.5	0.7	7.1	68.6	2.0	22	8.7	712.0	4.79
<b>Roxton</b>	Eutrophic	27.9	5.8	2.0	16.9	37.2	1.6	21	8.3	130.0	5.44
<b>Nairne</b>	Oligo- mesotrophic	7.7	12.0	2.4	29.0	8.7	2.8	19	8.1	109.0	4.34
<b>William</b>	Mesotrophic	5.2	28.0	4.9	633.0	22.0	2.5	20	7.7	187.0	5.23
<b>Saint- Charles</b>	Oligo- mesotrophic	3.7	16.3	3.5	169.0	7.3	3.1	18	7.4	74.0	3.05
<b>Long</b>	Oligo- mesotrophic	3.3	15.8	0.4	4.2	5.1	4.2	17	7.4	53.0	4.53
<b>Ouareau</b>	Oligotrophic	1.8	17.0	13.7	357.3	3.0	5.1	18	7.1	32.0	3.58
<b>Des Roches</b>	Oligotrophic	1.2	5.4	0.3	2.0	6.4	3.1	18	7.1	36.0	4.30
<b>Pied des Monts</b>	Oligotrophic	0.42	20.0	0.6	19.6	4.9	4.1	15	7.4	27.0	4.09
<b>Average</b>		18.6	13.1	3.01	128.18	19.1	2.94	19.0	7.83	140.0	4.44
<b>Median</b>		4.4	13.9	1.8	24.3	8.0	2.95	18.5	7.55	63.5	4.44
<b>Minimum</b>		0.42	5.0	0.3	2.0	3.0	0.9	15.0	7.1	27.0	3.05
<b>Maximum</b>		79.4	28.0	13.7	633.0	68.6	5.1	22.0	9.1	712.0	5.44

### 3.4.2 Sampling and sediment analysis

Field campaigns were undertaken between summer 2009 and winter 2011 to collect sediment cores and to characterize each study site by set of limnological variables. Each lake was visited three times during late summer or early fall (July – October) to profile temperature, dissolved oxygen, conductivity, and pH using a Hydrolab Quanta G sensor. Water samples for nutrient analysis were collected from the near the surface of the epilimnion with an integrated sampler. On the third visit, a sediment core was collected from the deepest area of each lake using a percussion corer. The cores (diameter = 9 cm) were kept upright and immediately covered in multiple layers of black, opaque plastic bags to reduce displacement of sediments or degradation of fossil pigments (Leavitt and Hodgson 2001). Lac Saint-Augustin was visited separately in the summer of 2010 to measure physiochemical variables, and again in the winter of 2011 to retrieve a sediment core using an open-barrel, manually-driven corer.

Once sampled, each core was transported to the Aquatic Paleoecology Laboratory at Laval University and stored at 4 °C until it was sub-sectioned. The following cores were sub-sectioned at 0.5 cm intervals between 0 and 20 cm and at 1 cm intervals between 20 cm and the base of the cores: Lac Saint-Augustin, Lac des Roches, Lac Mandeville, Lac Long, Lac Ouareau, Lac Pied des Monts, Lac Roxton, and Lac William. Lac Nairne and Lac Saint-Charles were sub-sectioned differently, due to specific needs for these sediments in other studies. Lac Nairne was sub-sectioned into 0.2 cm intervals between 0 and 10 cm and then at 0.5 cm intervals thereafter (from 10.0 to 49.5 cm). Lac St-Charles was sub-sectioned into 1.0 cm intervals for the entire length of the core. The difference in interval size has been taken into account throughout the calculation and normalization of pigment concentrations. Once the core had been sub-sectioned, each sample was weighed and stored at -20 °C.

### 3.4.3 Core Chronology

Core age and chronology was estimated using  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  analysis of fifteen core levels completed at the Radiochronology Laboratory of the Centre for Northern Studies (CEN) at Laval University, and one AMS  $^{14}\text{C}$  date from the base of each core. For each sediment sample, approximately 0.5g of dry sediment was used to measure  $^{210}\text{Bi}$ , the radioactive decay product of  $^{210}\text{Pb}$ , and to determine the concentration of  $^{210}\text{Pb}$ .

For Lac Saint-Augustin, Lac Ouareau, Lac Pied des Monts, Lac William and Lac Nairne, one bulk organic sample was taken from the bottom of each core for  $^{14}\text{C}$  dating. Extraction was performed at the CEN Radiochronology Laboratory and the resulting combusted  $\text{CO}_2$  gas was dated at the Keck Carbon Cycle AMS Facility (UC Irvine, California). For the remaining cores (Lac St-Charles, Lac Mandeville, Lac Roxton, Lac Long and Lac des Roches), sediment samples were sent to the Beta Analytic Inc (Miami, Florida) laboratories for carbon dating. All  $^{14}\text{C}$  results were calibrated using the CALIB 6.0 software (Stuiver and Reimer 1993; Reimer et al 2009).

### **3.4.4 Organic Matter**

To determine the sediment organic matter (OM) content, loss-on-ignition (LOI) was measured using the method described by Dean (1974). Fifteen sediment samples, corresponding to the samples analyzed by HPLC, were taken from each core and freeze-dried for 96 hours. Sub-samples were oven-dried for 24 h at 95 °C and then weighed before and after combustion at 550 °C for 4 h.

### **3.4.5 HPLC Pigment Analysis**

Sediments were prepared for pigment analysis using the following steps. Frozen samples were freeze-dried for 48 h and kept frozen at -20 °C. The samples were then extracted in pure acetone and argon gas was added to each tube. The samples were left at -20 °C for 20 h as extraction continued, and then centrifuged at 4100 rpm for 10 mins at 4 °C to allow for the separation of extracted pigments. The supernatant was filtered through 0.2 $\mu\text{m}$  PTFE filters and argon was added to the vial. One hundred  $\mu\text{L}$  of each sample was injected into a ThermoFisher Scientific HPLC Accela 600, equipped with an autosampler, an Accela 600 pump, a photodiode array (PDA) and a fluorescence detector. The column used was a ThermoFisher Scientific brand Hypersil Gold C8 (150 mm x 4.6 mm; 3  $\mu\text{m}$ ). Sediment samples were immediately analysed using a reverse-phase protocol as described by Zapata et al. (2000). Pigments were identified by comparing signature peaks with those of laboratory standards (Sigma-Aldrich Canada Ltd and DHI Water and Environment). Pigment concentrations were calculated considering the mass of the sediment sample and average extinction coefficient of each pigment. All pigment concentrations were normalized to the mass of sediment that was extracted ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

### 3.4.6 Statistical Methods

#### 3.4.6.1 Constrained clustering

Hierarchical constrained clustering was applied as a method to objectively delimit biostratigraphic zones within the sediment cores. Pigment concentrations, treated as proxies for algal group abundance, were transformed using the Hellinger transformation and the Euclidean distance measure (Legendre and Gallagher 2011) prior to Constrained Incremental Sums of Squares Cluster Analysis (CONISS) using all identified pigments (Grimm 1987). This method constrains clusters by sample order, thereby identifying the periods of major ecological transition based on pigment concentrations.

#### 3.4.6.2 Principal Component Analysis

Principal Component Analysis (PCA) was performed to assess the distribution of environmental variables and selected pigment variables of interest from surface sediments (0 – 3 cm) and present-day water column data. The limnological variables employed were maximum lake depth ( $Z_{\max}$ , m), Secchi depth (Secchi, m), hypolimnetic dissolved oxygen (DO,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), average summer water column temperature (Temp,  $^{\circ}\text{C}$ ), and temperature difference between bottom and surface waters (DeltaTemp,  $\Delta^{\circ}\text{C}$ ). Water from the surface (0 – 1 m) of each lake was collected at three separate summer visits and analysed to determine the concentration of a variety of dissolved metals and elements. Total nitrogen (TN,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), dissolved organic carbon (DOC,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), chloride (Cl,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), total phosphorus (TP,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), and iron (Fe,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) were selected for inclusion within the PCA. Chloride concentration was selected as a proxy for conductivity ( $r = 0.99$ ,  $p < 0.001$ ). From the surface sediments,  $\beta,\beta$ -carotene ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) was used as a proxy for total phytoplankton abundance. A total summation of cyanopigment concentrations divided by the concentration of  $\beta,\beta$ -carotene was calculated as an index of cyanobacterial dominance:

$$\text{Cyano} = [\text{echinenone} + \text{zeaxanthin} + \text{canthaxanthin}] / [\beta,\beta\text{-carotene}]$$

This indicator was based on previous studies which used pigment ratios as indicators of cyanobacterial bloom events (Bianchi et al. 2000; Borgendahl and Westman 2007; Das et al. 2008; Watts and Maxwell 1977). Prior to analysis, all data was standardized to obtain comparable orders of magnitude for all variables. Analysis was performed using the vegan library of the R software project (Borcard et al. 2011).

## 3.5 Results

### 3.5.1 Limnological characteristics

Each lake had unique limnological characteristics, resulting in a large gradient in trophic status (Table 3.1). The trophic status of each lake was determined based on the concentration of *in situ* chlorophyll *a* (Carlson 1977), which correlated with total phosphorus ( $r = 0.72$ ,  $p = 0.019$ ,  $n = 10$ ). Lac Ouareau, Lac des Roches and Lac Pied des Monts had concentrations of chlorophyll *a* below  $2.0 \mu\text{g L}^{-1}$ , placing them as oligotrophic lakes. Lac Long, Lac Saint-Charles and Lac Nairne had chlorophyll *a* concentrations between  $2.0$  and  $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$ , placing them as oligo-mesotrophic water bodies, while Lac William was mesotrophic, with a chlorophyll *a* concentration of  $5.2 \mu\text{g L}^{-1}$ . The remaining lakes, Lac Mandeville, Lac Saint-Augustin and Lac Roxton, had concentrations of chlorophyll *a* above  $25.0 \mu\text{g L}^{-1}$  and were thus hyper-eutrophic.

### 3.5.2 Core Chronologies

Due to variations in core lengths and sedimentation rates between lakes, the sediment cores varied in maximum age (Table 3.2). The average (SD) age was 1157 (710) years before present. The youngest maximum core age was for Lac Saint-Augustin, dating back 356 years to 1655 AD, while the oldest core date was from Lac Nairne, dating back 2791 years to 781 BCE.

**Table 3.2** Calibrated  $^{14}\text{C}$  dates at the base of the core from each study site.

Lake	Core length (cm)	$^{14}\text{C}$ dates (CAL Year)
Saint-Augustin	55	$1655 \pm 20$
St-Charles	37	$1370 \pm 30$
Mandeville	31	$1250 \pm 30$
Roxton	29	$465 \pm 30$
Lac des Roches	33	$630 \pm 30$
Long	48	$1075 \pm 40$
Ouareau	51	$718 \pm 20$
Pied des Monts	39.5	$625 \pm 15$
William	28	$1543 \pm 15$
Nairne	50	$-781 \pm 39$

### 3.5.3 Organic Matter

The average maximum OM content from all sites was 34.2 %, but with a large SD (19.1%) demonstrating the high variability in OM values among the study sites. Lac Roxton had the highest maximum value of 65 % at the base of the core. Lac William had the lowest maximum value of 11 %. The average (SD) minimum OM value was 18.1 (15.3) %. Lac des Roches had the highest minimum value of 41 %, while Lac Roxton had the lowest minimum value of 0.32 %.

### 3.5.4 Core stratigraphies

Fourteen pigments were identified in the sediment cores, including chlorophyll *a* and its degradation products (pheophytin *a*, divinyl chlorophyll *a*, and pyropheophytin *a*) and carotenoids (alloxanthin, lutein, diadinoxanthin, crocoxanthin, fucoxanthin, canthaxanthin, echinenone, zeaxanthin, vaucheriaxanthin and  $\beta,\beta$ -carotene).

Core stratigraphies demonstrated large variations in phytoplankton community dynamics throughout all cores. The stratigraphy diagrams of all identified pigments from Lac Roxton (Figure 3.2), Lac St-Charles (Figure 3.3), and Lac Ouareau (Figure 3.4) are presented as examples of hypereutrophic, meso-oligotrophic, and oligotrophic pigment variations, respectively.

The highly eutrophic status of Lac Roxton was reflected throughout its pigment record (Figure 3.2). Prior to the 20<sup>th</sup> century, Lac Roxton was a marshland (Féret 2010) resulting in high levels of all chlorophyll *a* compounds and most carotenoids throughout the length of the core. The chlorophyll *a* maximum was 4841  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sediment at the base of the core (28.0 – 29.0 cm, 465 AD), with a minimum of 2030  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sediment in ~1961 (7.5 – 8.0 cm). Following the formation of the lake, the pigments showed increased variability, decreasing slightly from ~1858 to ~1961, then increasing substantially from 1969 until present day.

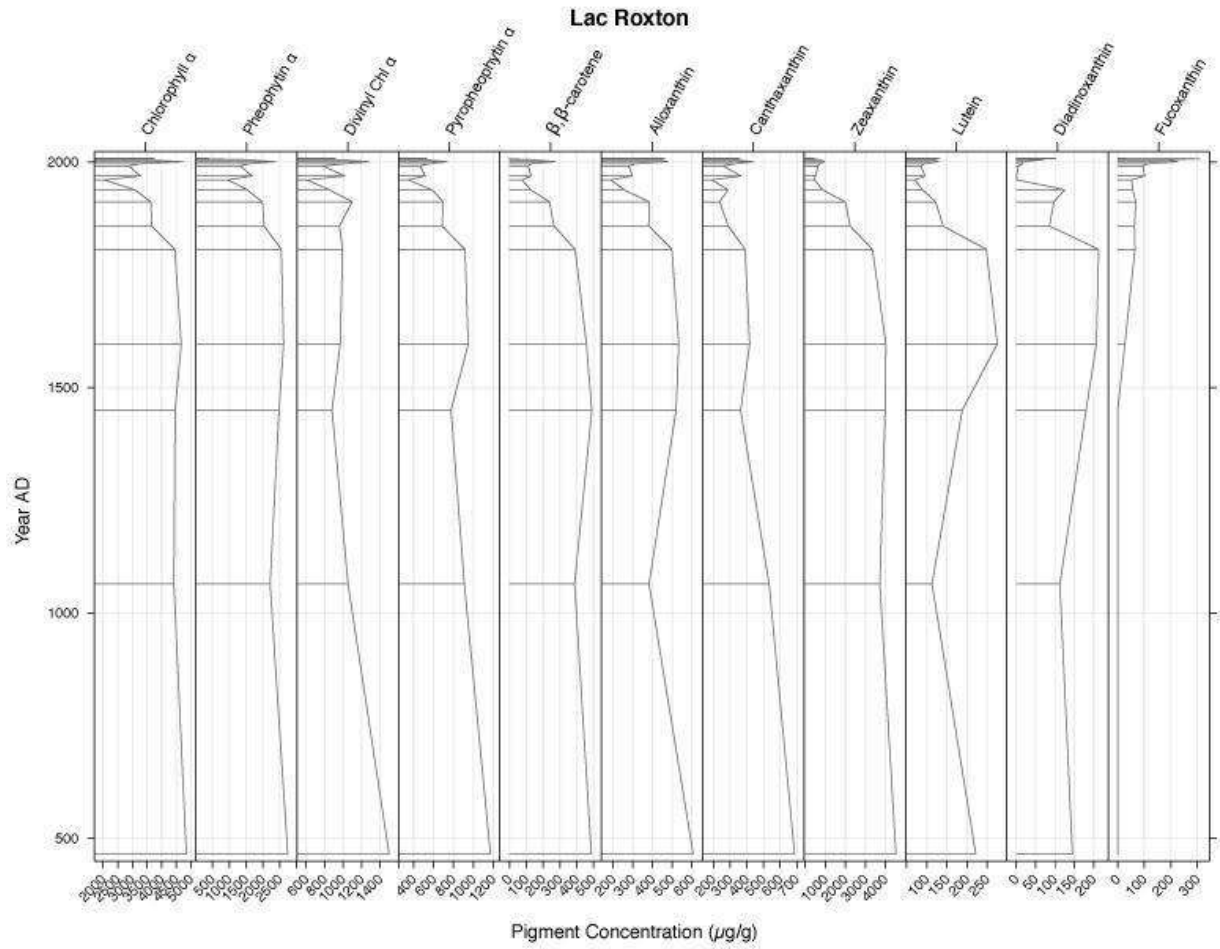
Meso-oligotrophic Lac Saint-Charles (Figure 3.3) showed a maximum chlorophyll *a* concentration of 3765  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sediment (1.0 – 2.0 cm, 2006 AD), with a minimum concentration of 98  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sediment (16.0 – 17.0 cm, 1921 AD). The pigment concentrations generally increased as they approached present day, with a secondary maximum observed in 1889. The



most conspicuous period of change was between 1920 and 2009, with a rise in most pigments, including the cyanobacterial markers (Figure 3.3).

Oligotrophic Lac Ouareau had pigment concentrations amongst the lowest of all 10 ten lakes (Figure 3.4). The maximum chlorophyll *a* concentration was 2695  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sediment (2.0 – 2.5 cm, 1991), with a minimum value of 159.9  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sediment (1.0 – 1.5 cm, 1999). The pigment concentrations remained relatively stable, except for a recent increase beginning in 1966 (Figure 3.4).

In general the pigment concentrations in the cores followed the trophic classifications of the lakes (Table 3.1) with the more productive lakes having higher sediment pigment concentrations than less productive lakes throughout most of their history. For example, the minimum chlorophyll *a* concentration for Lac Roxton (2030  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) was only slightly lower than the maximum chlorophyll *a* concentration of Lac Ouareau (2695  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).



**Figure 3.2** Pigment stratigraphy of eutrophic Lac Roxton

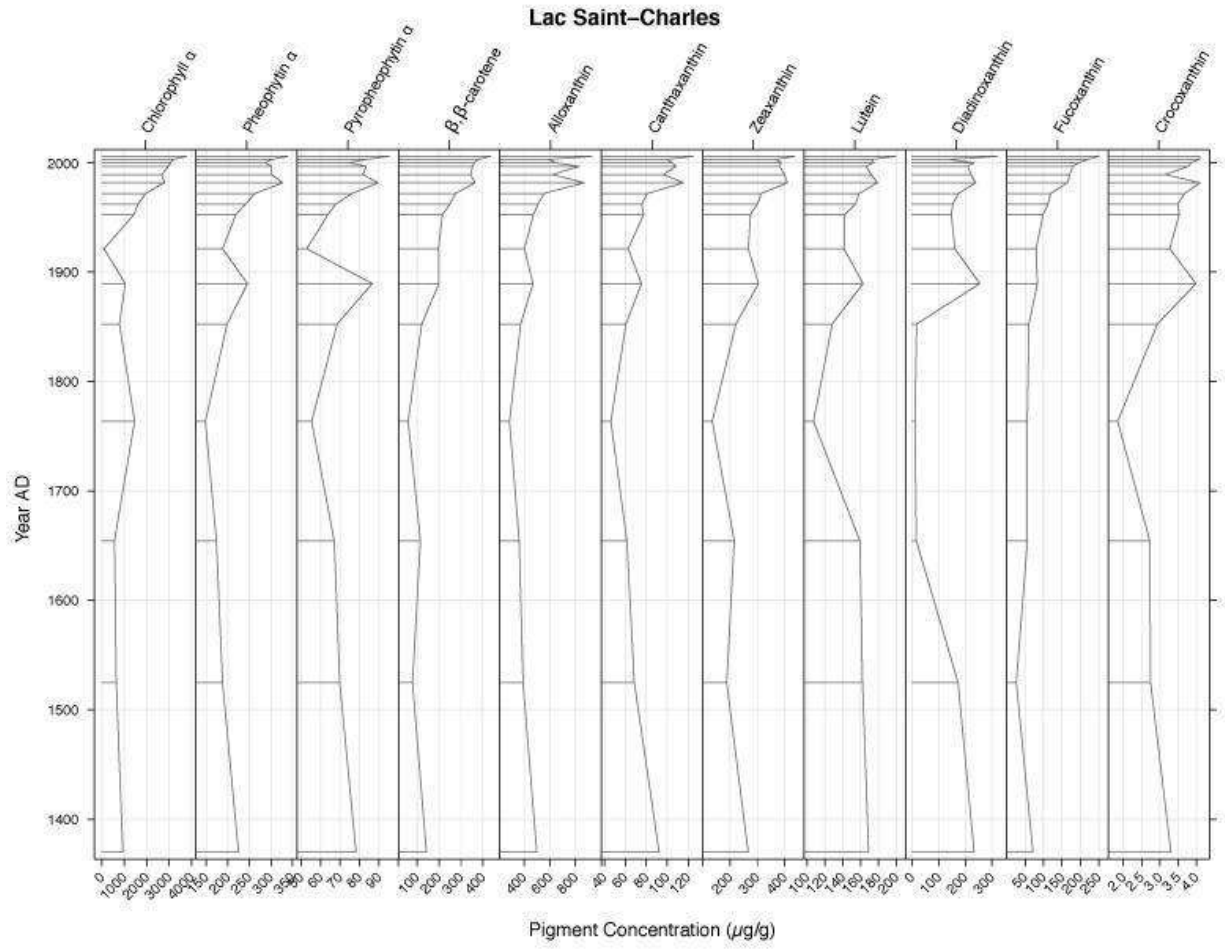


Figure 3.3 Pigment stratigraphy of meso-oligotrophic Lac Saint-Charles

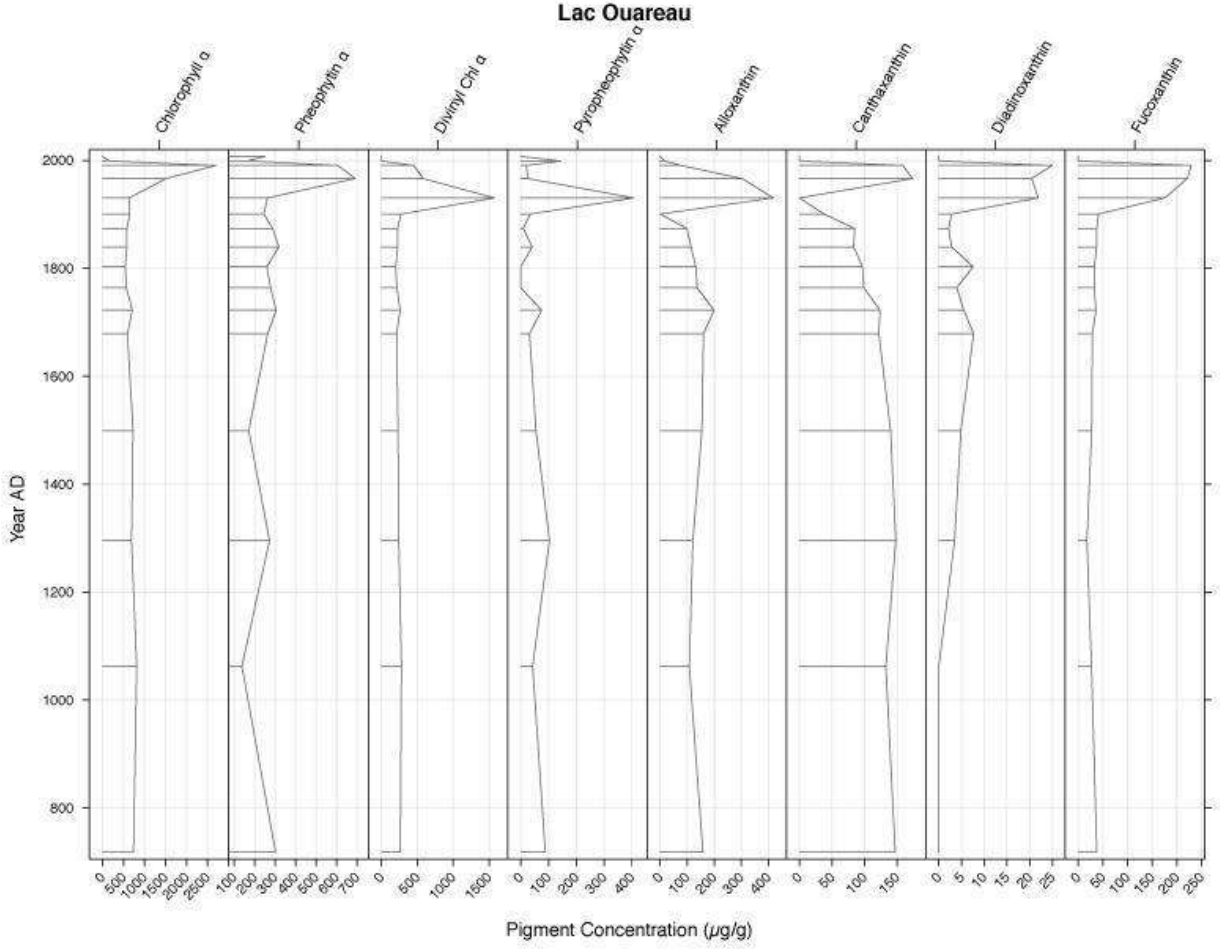


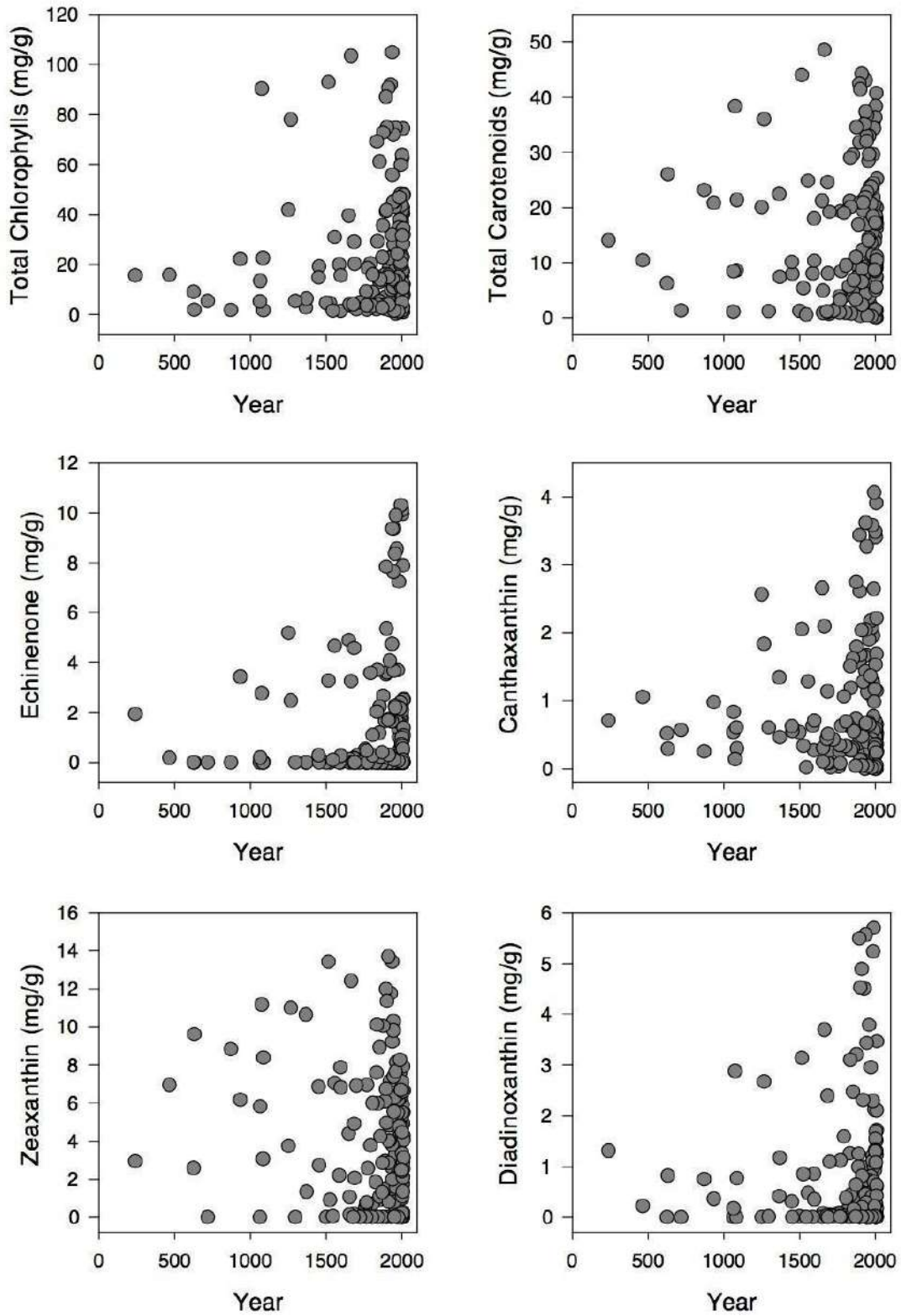
Figure 3.4 Pigment stratigraphy of oligotrophic Lac Ouareau

### 3.5.5 Cyanobacterial trends

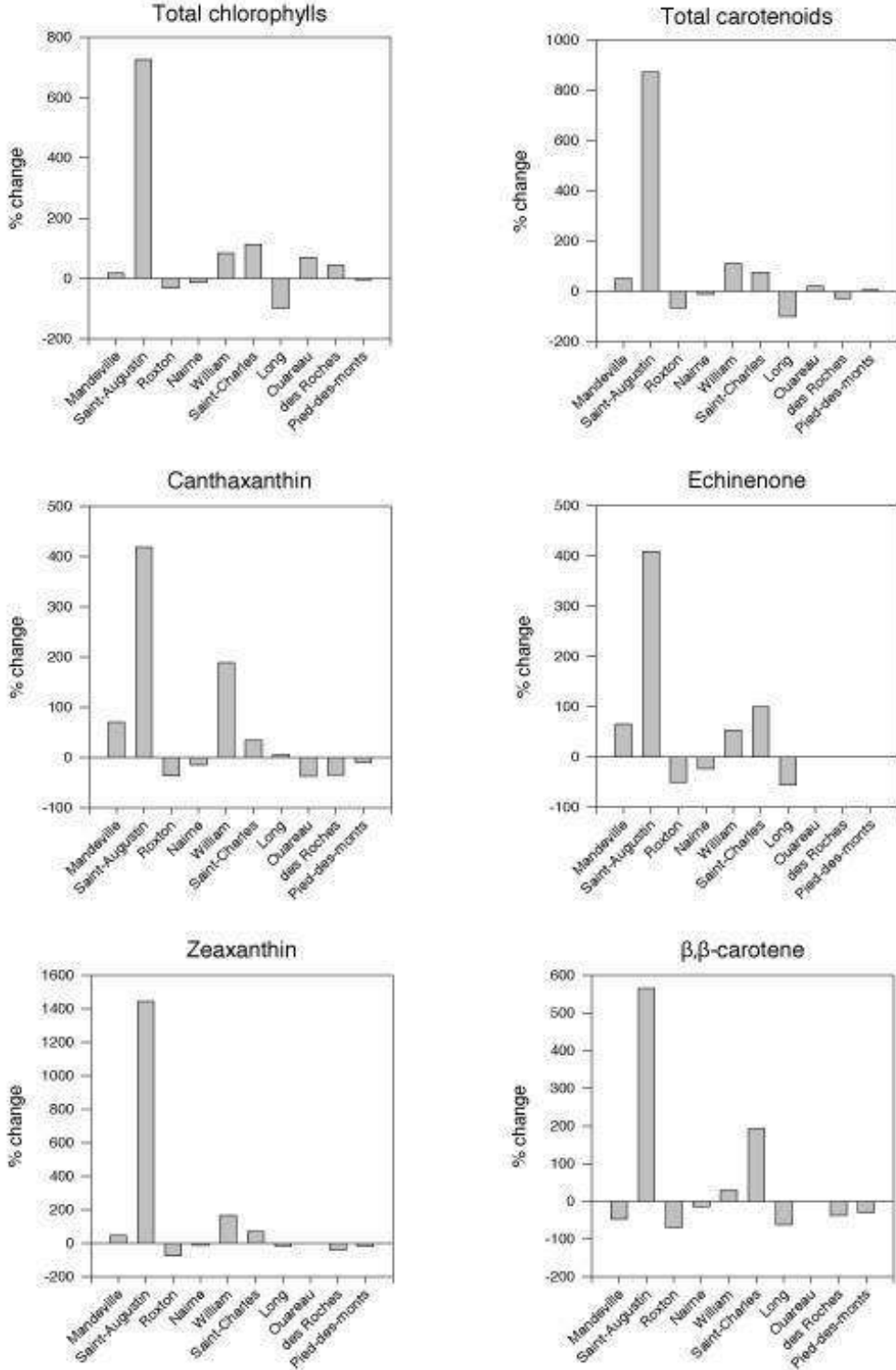
Strong correlations existed between echinenone and canthaxanthin ( $r = 0.813$ ;  $p < 0.05$ ), while weaker correlations were found between zeaxanthin and other cyanopigments (zeaxanthin and echinenone  $r = 0.368$ ;  $p < 0.05$ , zeaxanthin and canthaxanthin  $r = 0.349$ ;  $p < 0.05$ ). Chlorophyll *a* correlated strongly with pheophytin *a* ( $r = 0.826$ ,  $p < 0.05$ ).

For both echinenone and canthaxanthin, the 10 highest concentrations occurred within the last 100 years (Figure 3.5). The pattern was less obvious for other pigments, including total chlorophylls, total carotenoids, and zeaxanthin.

Initial analysis of CONISS results showed common break points between 1850 and the 1900s. 1850 was therefore selected as a demarcation point to analyze the changes in cyanobacterial concentrations. Average concentrations before and after 1850 were calculated for each lake, then percent increase was calculated from these averages. In some, but not all lakes, a rise in chlorophyll and carotenoid concentrations has been observed, with the most striking changes in Lac Saint-Augustin (Figure 3.6). Lac Mandeville, Lac William and Lac Saint-Charles each showed increases ( $> 50\%$ ) in pigment concentrations, while Lac Roxton, Lac Nairne, Lac Long, and Lac Pied des Monts all showed slight declines in pigment concentrations. The most oligotrophic lakes, Lac Ouareau and Lac des Roches, showed concentrations of accessory pigments, including echinenone, that were close to background levels throughout much of the length of the core.



**Figure 3.5** Compilation of pigment data for all sites and depths over the past 2000 years.



**Figure 3.6** Percentage change of total chlorophylls, total carotenoids, canthaxanthin, echinenone, zeaxanthin, and  $\beta,\beta$ -carotene after 1850 relative to before.

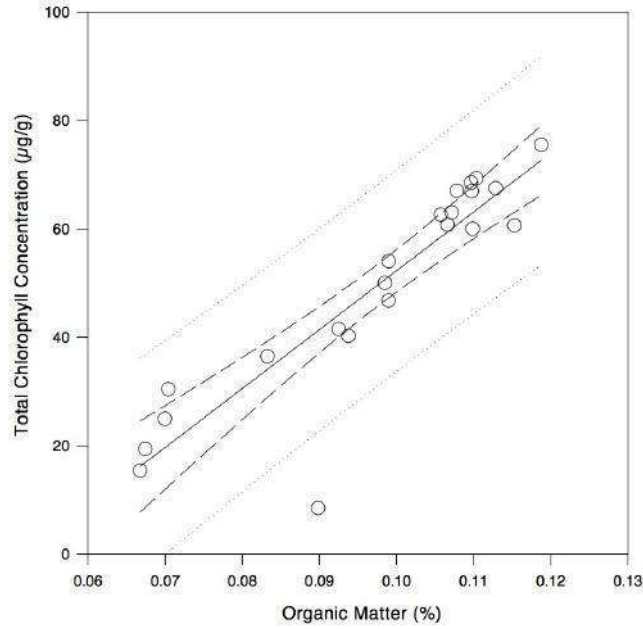
### 3.5.6 Pigment versus organic matter content

Linear regression analysis was performed to identify relationships within each core between organic matter (%) and chlorophyll concentrations ( $\sqrt{\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}}$ ), which were summed and square-root transformed prior to analysis to account for differences in orders of magnitude of the data (Table 3.3). Positive trends were found for the lakes Saint-Augustin, St-Charles, Mandeville and Roxton. The strongest trends observed were in Lac Saint-Augustin (Figure 3.7;  $r = 0.897$ ,  $p < 0.001$ ) and Lac Mandeville (Figure 3.8;  $r = 0.750$ ,  $p < 0.001$ ). No significant trends were observed for Lac des Roches, Lac Long, Lac Ouareau, Lac Pied des Monts, or Lac William, while Lac Nairne showed a negative relationship in these variables (Figure 3.9;  $r = 0.547$ ,  $p = 0.017$ ).

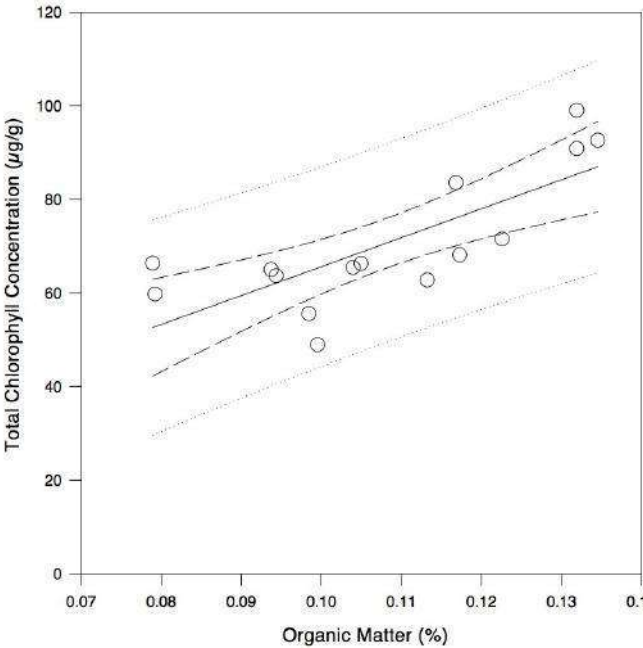
**Table 3.3** Relationships between total chlorophylls ( $\sqrt{\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}}$ ) and organic matter (%) ordered by lake trophic status. Correlation coefficient ( $r$ ), degrees of freedom (DF) and p-value ( $p$ ) are shown.

Lake	Trophic status	Relationship (+,-,0)	$r$	DF	$p$
<b>Saint-Augustin</b>	Eutrophic	+	0.897	21	<0.001
<b>St-Charles</b>	Oligo-mesotrophic	+	0.711	15	0.001
<b>Mandeville</b>	Eutrophic	+	0.750	14	<0.001
<b>Roxton</b>	Eutrophic	+	0.691	15	0.002
<b>Des Roches</b>	Oligotrophic	0	0.345	14	0.113
<b>Long</b>	Oligo-mesotrophic	0	0.238	15	0.190
<b>Ouareau</b>	Oligotrophic	0	< 0.001	15	0.531
<b>Pied des Monts</b>	Oligotrophic	0	0.272	15	0.160
<b>William</b>	Mesotrophic	0	0.242	13	0.204
<b>Nairne</b>	Oligo-mesotrophic	-	0.547	15	0.017

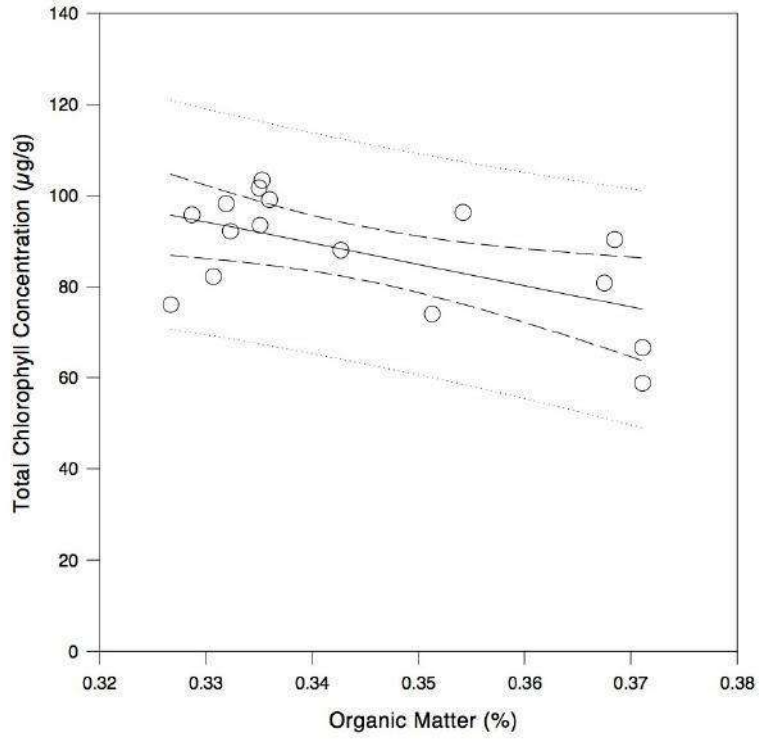




**Figure 3.7** Relationship between total chlorophyll *a* and organic matter in Lac Saint-Augustin ( $r = 0.897$ ,  $p < 0.001$ )



**Figure 3.8** Relationship between total chlorophyll *a* and organic matter in Lac Mandeville ( $r = 0.750$ ,  $p < 0.001$ )

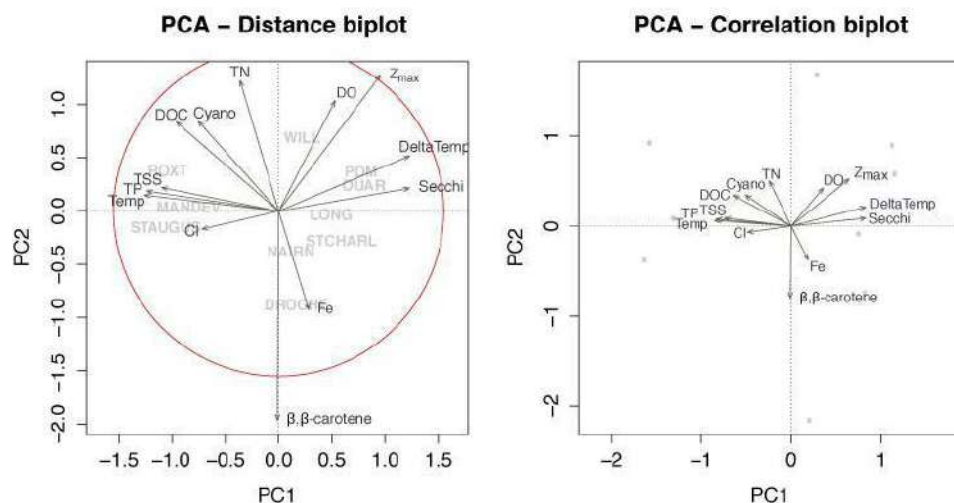


**Figure 3.9** Relationship between total chlorophyll *a* and organic matter in Lac Nairne ( $r = 0.547$ ,  $p = 0.017$ )

### 3.5.7 Principal Component Analysis

Principal component analysis was applied to the data for the surficial sediments. The first two axes of the PCA accounted for 60 % of the total variance (Figure 3.10). Axis 1 accounted for 42.1 % of the proportion of variance explained, with Axis 2 representing a smaller value of 17.7 % of the proportion of variance explained. Within the distance biplot, Axis 1 demonstrated a gradient from left to right of eutrophic lakes (Saint-Augustin, Mandeville, Roxton) to mesotrophic lakes (William) to oligo-mesotrophic and oligotrophic lakes. The oligo-mesotrophic and oligotrophic lake groups are further grouped into deeper (Pied des Monts,  $Z_{\max} = 20$  m; Ouareau,  $Z_{\max} = 17$  m; Long,  $Z_{\max} = 15.8$  m; Saint-Charles,  $Z_{\max} = 16$  m) and shallower (Nairne,  $Z_{\max} = 12$  m; des Roches,  $Z_{\max} = 5.4$  m) waterbodies along Axis 2 (Figure 3.10).

The correlation biplot indicated relationships between several key variables. Chloride, suspended matter and total phosphorus were positively cross-correlated, but negatively correlated with temperature difference and Secchi depth. Cyanopigments were closely related to DOC ( $r = 0.590$ ,  $p < 0.05$ ).  $\beta,\beta$ -carotene correlated along Axis 2 with iron, which correlated negatively with total nitrogen. Maximum depth and dissolved oxygen were positively related ( $r = 0.270$ ,  $p < 0.05$ ). Cyanopigments, total nitrogen, and total phosphorus group into the same quadrant, indicating their interrelationship even in the absence of statistical significance.



**Figure 3.10** Principal component analysis of present-day limnological variables and surficial sediment pigments

### 3.6 Discussion

While diagenesis is known to affect pigment concentrations over time, a major unknown is the precise kinetics of pigment diagenesis in these sediment cores. However, the magnitude of change and non-linear stratigraphic plots provides confidence for interpretation of the pigment record. Furthermore, strong correlations between chlorophyll *a* and its most stable degradation product, pheophytin *a* ( $r = 0.826$ ,  $p < 0.05$ ) indicated strong preservation and uniform degradation of chlorophyll *a* throughout the sediment profiles.

It was expected that there would be strong correlations between chlorophylls and levels of sedimentary OM for all lakes studied, however regression analysis between OM (%) and all chlorophylls ( $\sqrt{\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}}$ ) showed varying degrees of correspondence between these variables (Table 3.3). Eutrophic lakes had the best correspondence between OM (%) and chlorophyll concentrations ( $\sqrt{\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}}$ ), because they are likely to have a higher amount of OM originating from autochthonous sources, which are better represented by the fossil pigment record (Bianchi et al. 1992).

At least one cyanopigment was present in each sediment record. There were strong and statistically significant correlations between echinenone and canthaxanthin ( $r = 0.813$ ;  $p < 0.05$ ), consistent with their representation of the same phytoplankton groups. Zeaxanthin is a secondary pigment of chlorophytes and diatoms (Schlüter et al. 2006) and had a weaker relationship with the other cyanopigments (zeaxanthin and echinenone:  $r = 0.368$ ;  $p < 0.05$ , zeaxanthin and canthaxanthin:  $r = 0.349$ ;  $p < 0.05$ ). In some cases, zeaxanthin was observed without presence of echinenone or canthaxanthin altogether and has been demonstrated to be a weak biomarker for cyanobacterial biomass in previous studies (Bianchi et al. 2002; Leavitt and Findlay 1994). Other biomarkers, coupled with zeaxanthin, are more commonly employed to determine cyanobacterial bloom occurrences (Bianchi et al. 2000; Borgendahl and Westman 2007; Das et al. 2008; Watts and Maxwell 1977). For this study, multiple cyanopigments were employed to provide a more robust proxy of cyanobacterial biomass. In all study sites where cyanopigments were present at substantial levels, they provided a record of cyanobacterial populations as part of long-term dynamics of phytoplankton communities in these lakes.

Of the ten lakes studied, two had no indications of historical cyanobacterial blooms (Pied des Monts, Ouareau). The least productive lakes (Pied des Monts, Ouareau, des Roches, Saint-Charles, Long) demonstrated no echinenone throughout the length of the core or within certain core levels. Others, such as Lac Long and Lac Nairne, demonstrated cyanobacterial dominance as early as the 1500s, though it is not known if cyanobacterial blooms have established a continual, dominant presence in either lake. Lac Saint-Augustin and Lac Mandeville are both eutrophic lakes today that have experienced cyanobacterial dominance that further increased after 1850, and show little evidence of recovery. Lac Roxton is a shallow ( $Z_{\max} = 5.8$  m), eutrophic lake which was the site of a marshland prior to the 1900s. The sediment core of Lac Roxton was exceptionally rich in organic matter and has experienced continued increases in pigment concentrations from 1969 until the present day.

Pigment stratigraphies demonstrated great variations over time and in different lakes, depending on the individual influences and timing of activities in their catchment basin. Comparing pigments from multiple lakes has proved to be a useful guide to general, regional trends over longer time periods. Regardless of present-day trophic status, fossil pigments demonstrated substantial increases in biomass over the past 150 years (Figure 3.5). A similar result was also recorded in European lakes through comparable paleolimnological studies, indicating a synchronicity amongst anthropogenic development and industrialization even between differing ecosystems (Guilizzoni et al. 1982; Battarbee 1999; Bennion and Battarbee 2007; Battarbee et al. 2011; Elliott 2012; Rose et al. 2010; McGowan et al. 2012).

Throughout a period of two millennia, the highest concentrations of echinenone and canthaxanthin were observed particularly within the past 150 years, nearly doubling overall in the period following 1850 in comparison with conditions prior to 1850. Throughout the past century, development and industrialization in Quebec has contributed to increased severity of problems caused by a number of inter-related variables. PCA of present-day limnological variables and surficial sediments indicated that cyanopigments correlated strongly with a number of human-influenced variables, including nutrient inputs (Figure 3.10). Eutrophic lakes had the highest values of total phosphorus (TP), total suspended solids (TSS), dissolved organic carbon (DOC), water temperature, chloride and cyanopigments (Figure 3.10). Meso-oligotrophic and oligotrophic lakes had the highest values for DO,  $Z_{\max}$ , DeltaTemp and Secchi depth. Secchi

depth and temperature difference are both highly related to the maximum depth and lake morphometry. For these lakes, they were further divided along PCA Axis 2, from the deepest (Lac William,  $Z_{\max} = 28$  m) to shallow lakes (Lac des Roches,  $Z_{\max} = 5.4$  m). Deep oligotrophic lakes had the highest values of DO (and  $Z_{\max}$ ), demonstrating less anoxia in the hypolimnion.

Caution should be used when applying an index based on pigment concentrations, such as the cyano variable used for PCA. This index was most effective for lakes of high pigment concentrations, as seen in eutrophic lakes. In less productive lakes, small absolute changes could be misleading and result in large variations of cyano index values. Additionally, due to varying degrees of degradation over time and between lakes of different trophic levels, this index becomes less reliable over a great period of time, such as seen in paleolimnological studies. The index appears to be most informative for samples from surficial sediments.

In Quebec, the long-term pigment records in the present study indicated that the occurrence and severity of cyanobacterial blooms has increased in the past 150 years (Figure 3.5). The PCA (Figure 3.10) and other studies (Feuchtmayr et al. 2009; Waters et al. 2008), indicated that shallow lakes are particularly vulnerable to nutrient inputs and anthropogenic eutrophication. Pigment records demonstrated that once these lakes begin to experience cyanobacterial dominance, it persists for decades before recovery. For example, Lac Long had maximum pigment concentrations in the early 1900s but now demonstrates substantially lower amounts. Other lakes, such as Lac Saint-Augustin and Lac Roxton show little evidence of recovery. Historical periods of cyanobacterial population changes are likely related to the effects of forest clearance, human settlement, nutrient enrichment, intensification of agriculture as well as fluctuations in climate, as has been demonstrated in other studies (McGowan et al. 2012; Pienitz et al. 2006). Furthermore, it has been demonstrated that climate change will result in increased temperatures and extended ice-free periods in the north temperate zone (Lemke et al. 2007). Shallow Quebec lakes will be the first and most severely impacted by increased temperature and continued anthropogenic stresses, and it is likely that the coupling of climate change and eutrophication in these lakes will result in long-term, persistent disequilibrium in these waterbodies.

### 3.7 Conclusions

This study demonstrated the ability to extract substantial information about long-term changes in phytoplankton community dynamics using a single-proxy paleolimnological techniques. Fossil pigments can provide long-term data about water quality issues. HPLC analysis of sediment cores enabled the quantification and qualification of phytoplankton groups for a timescale of centuries or longer.

Pigments provide a record of eutrophication, especially within shallow waterbodies. Strong statistical relationships between chlorophylls and OM within these lakes indicated good pigment preservation and implied that much of the OM within these waterbodies originated from phytoplanktonic biomass.

Lakes in southern Quebec are influenced by a variety of stresses, including urban development, agriculture and climate. Cyanopigments from surface sediments displayed a strong correlation to present-day productivity variables which are influenced by these factors, including TP, TN, TSS, and temperature. They reflect the complexity of their impact on aquatic ecosystems. The greatest differences were observed between deep ( $Z_{\max} > 15$  m) and shallow ( $Z_{\max} < 6$  m) lakes.

Over a period of several centuries, there has been an increase in phytoplankton biomass, with strongest increase occurring since the 1850s. Based on present-day PCA results, this increase is associated most closely with changes in chemical and environmental conditions affecting lake productivity.

### 3.8 Acknowledgements

This research was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council (Ottawa, Canada), CIMA+, and Université Laval. We thank Marie-Josée Martineau for laboratory assistance in preparing and analysing samples, and Alex Matveev for helpful discussions.

## 4 Conclusion générale

À défaut d'avoir des enregistrements à long-terme, la paléolimnologie est une approche puissante pour déterminer des tendances historiques de la qualité de l'eau des lacs. Les pigments fossiles, liés à la dynamique historique des communautés phytoplanctoniques, permettent aux scientifiques de déterminer l'historique de la biomasse relative aux producteurs primaires aquatiques. Cette étude génère de nouvelles connaissances sur l'état trophique et la dynamique d'enrichissement des lacs au sud du Québec. De plus, elle permet une meilleure compréhension des impacts anthropiques sur la santé des communautés biologiques des milieux aquatiques.

L'utilisation des pigments fossiles a également permis une analyse de haute résolution de l'évolution des communautés phytoplanctoniques du lac Saint-Augustin. Contrairement à l'hypothèse de départ, voulant que les floraisons de cyanobactéries soient un phénomène récent et associé à l'enrichissement survenu dans les deux dernières décennies, les pigments fossiles ont démontré qu'au cours des 350 dernières années, le lac Saint-Augustin a subi plusieurs changements importants. Bien qu'à l'origine ce lac avait une faible biomasse phytoplanctonique, il présentait les premiers signes d'abondance de cyanobactéries dès les années 1860 et est maintenant hypereutrophe.

Les pigments fossiles, identifiés et quantifiés par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), indiquent l'existence d'une communauté phytoplanctonique vaste et diversifiée. Des traces de populations de diatomées, d'eustigmatophytes, de chlorophytes, d'euglénophytes, de trachéophytes et de cyanobactéries ont été détectées dans l'historique de la séquence sédimentaire. L'analyse des pigments dans les sédiments a permis de retracer les changements qui se sont opérés dans les communautés phytoplanctoniques à travers plusieurs siècles et sous l'influence des activités anthropiques. Les pigments fossiles dans la séquence sédimentaire du lac Saint-Augustin indiquent trois périodes qui se différencient par les activités humaines menées sur le bassin versant. La première période, de 1655 à 1860, est marquée par la déforestation et la colonisation initiale de la région. La



deuxième période, de 1869 à 1975, est associée à l'intensification de l'agriculture et l'augmentation de la population humaine. C'est lors de cette période, au début des années 1940, qu'apparaît les premières floraisons printanières de diatomées. Enfin, la troisième et dernière période, de 1979 jusqu'à maintenant, correspond à la construction de l'autoroute 40 et l'accentuation du développement urbain. Cette période est caractérisée par les niveaux de biomasse phytoplanctonique les plus importants de toute l'histoire du lac documentée jusqu'ici.

Dans la deuxième partie de cette recherche, les pigments fossiles ont été analysés dans les sédiments de 10 lacs du sud du Québec afin de comprendre les tendances générales de la production phytoplanctonique dans cette région méridionale. À travers plusieurs siècles, les lacs dans le sud du Québec ont subi une variété de stress, y compris le développement urbain, l'augmentation de l'agriculture et les variations de climat. Les pigments de cyanobactéries présents dans les sédiments de surface mettent en évidence de fortes corrélations avec les variables de productivité actuelles, soient le phosphore total, l'azote total, les matières en suspension et la température. Les relations entre les pigments et ces variables démontrent l'influence de ces variables sur les communautés aquatiques. De plus, les régressions significatives entre les chlorophylles ( $\sqrt{\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}}$ ) et la matière organique (%) dans les lacs peu profonds et eutrophes démontrent que l'essentiel de la matière organique est d'origine phytoplanctonique. Par ailleurs, des différences importantes de quantités de pigments ont été observées entre les lacs profonds ( $Z_{\text{max}} > 15 \text{ m}$ ) et peu-profonds ( $Z_{\text{max}} < 6 \text{ m}$ ).

Au cours des derniers 500 ans, on observe une augmentation de la biomasse phytoplanctonique. Ce phénomène s'est amplifié depuis les années 1850s. Les résultats d'analyse en composantes principales indiquent que l'augmentation de la biomasse est associée au développement anthropique et l'urbanisation de la région. De plus, les corrélations significatives entre les variables biologiques, biochimiques et la température indiquent que ces lacs sont simultanément vulnérables aux perturbations anthropiques à

l'échelle planétaire, soit engendrés par les changements climatiques, ainsi qu'aux activités humaines à l'échelle locale dans les bassins versants.

Le fait d'avoir étudié plusieurs pigments sur dix lacs différents représente une contribution de base importante pour les recherches futures sur les pigments fossiles. Toutefois, la dégradation de pigments dans la colonne d'eau (*in situ*) et dans les sédiments est influencée par plusieurs variables (Leavitt 1993), ce qui nécessite une interprétation soigneuse de ce type d'analyse paléolimnologique. La comparaison des pigments issus de lacs de différentes morphologies et régions géologiques entraîne donc une difficulté additionnelle lors de l'interprétation des résultats. Plusieurs décennies de recherches au sujet de la dégradation des pigments ont déjà été effectuées (Leavitt 1993). Cependant, il existe des opportunités importantes de recherche pour examiner en profondeur les processus d'apport et de perte des pigments qui définissent le profil dans les sédiments. Les pigments sédimentaires proviennent originalement de tous les organismes phototrophiques qui vivent dans la colonne d'eau avant la sédimentation. Dans les écosystèmes aquatiques, les pigments sont transférés à travers une variété de processus, y compris la sédimentation, la concentration de sédiments et le transfert par les pelotes fécales. Avant la sédimentation, les pigments présents dans la matière organique de la colonne d'eau peuvent être affectés par l'oxydation, le broutage par le zooplancton, le brassage, la lumière, la dégradation bactérienne et la sénescence des cellules. La dégradation continue une fois les pigments sédimentés. Ce processus est fortement influencé par la présence d'oxygène dans l'hypolimnion. La dégradation des pigments varie considérablement selon leur nature.

La dynamique de ces processus rend difficile la comparaison des profils de pigments entre différents lacs. Des différences marquées peuvent être observées entre les valeurs absolues des concentrations de pigments. Une compréhension quantitative des processus d'ajout et de perte des pigments, ainsi que la dynamique de la décomposition des pigments individuels sont nécessaires pour permettre la comparaison entre les profils sédimentaires des lacs de différentes morphométries et statuts trophiques.

Au delà, de la complexité de l'écosystème lacustre, les concentrations de pigments au

niveau cellulaire présentent des variations importantes. La concentration des pigments dans les cellules de cyanobactéries peut varier selon les conditions limnologiques actuelles. Par exemple, l'intensité lumineuse peut influencer la concentration cellulaire des pigments (Roos et Vincent 1998; Bennet et Bogorad 1973) ainsi que les processus de dégradation (Kana et al. 1997; Kana et al. 1988; Frank et al. 1994). La compréhension de l'impact des variations de l'intensité lumineuse sur les populations biologiques contribuerait de manière importante à une meilleure compréhension des conditions limnologiques historiques. Des recherches plus approfondies sont nécessaires afin de comprendre la dégradation bactérienne et chimique des sédiments dans la colonne d'eau (Szymczak-Zyla et al. 2008; Leavitt et Carpenter 1990a; Hurley et Armstrong 1990, 1991).

Bien que l'étude de pigments présente des difficultés multiples, l'information contribue d'une manière importante à la compréhension complète de l'historique du lac et peut fournir des connaissances qui ne pourraient pas être déterminé par d'autres méthodes paléolimnologiques. Un pigment individuel fournit uniquement de l'information à propos d'un seul groupe de la biomasse phytoplanctonique. Dans le cas des pigments généraux comme le chlorophylle *a*, il est possible d'extraire de l'information sur plusieurs organismes photoautotrophes du milieu. En considérant plusieurs pigments, il est possible d'obtenir les tendances qui permettent l'extraction de l'information à propos de plusieurs groupes phytoplanctoniques (Schmid et al. 1998).

Malgré sa complexité, l'analyse des pigments est prometteuse comme indicateur de floraisons de cyanobactéries à long-terme, et elle pourrait gagner en utilité étant donné l'impact croissant des activités anthropiques et l'augmentation des températures sur des échelles régionales, nationales et globales. Des recherches plus approfondies sur les relations entre les pigments sédimentaires et la biomasse des cyanobactéries permettraient aux scientifiques d'améliorer leur compréhension des enregistrements sédimentaires et de l'historique des milieux aquatiques (Bianchi et al. 2002; Leavitt et Findlay 1994). Il est nécessaire de rendre disponible l'information quantitative et fiable sur la sévérité des floraisons de cyanobactéries et l'impact sur les enregistrements des pigments, le lieu des

floraisons et l'impact de la focalisation ainsi que la sédimentation des particules et l'influence des floraisons de cyanobactéries sur d'autres pigments biomarqueurs.

Cette étude élargie la base des connaissances sur l'utilisation des pigments sédimentaires comme indicateurs d'eutrophisation et de l'impact du développement anthropique sur les écosystèmes aquatiques au Québec. Il est possible d'extraire des informations importantes au sujet des changements à long terme des communautés phytoplanctoniques en utilisant une méthodologie relativement efficace basée sur des analyses HPLC (Zapata et al. 2000). Dans cette étude, c'était possible d'analyser les changements environnementaux à long terme (en moyenne, durant 1150 années) à partir des carottes de sédiment prélevées dans dix lacs du Québec.

À travers plusieurs siècles, les lacs du Québec ont subi une variété d'influences chimiques, climatiques et anthropiques. À l'aide des carottes de sédiment, il est possible de suivre la réponse des communautés phytoplanctoniques de ces lacs face aux changements et d'observer particulièrement l'impact de la déforestation, la colonisation, la construction des routes ainsi que de la croissance importante de la population locale. Ces analyses permettent d'obtenir une vue d'ensemble sur l'histoire des lacs au Québec, essentielle pour la gestion et la restauration des écosystèmes aquatiques.

Les analyses de pigments fossiles analysées dans le cadre de ce projet pourraient faire partie d'une base de données paléolimnologiques regroupant les lacs du sud du Québec. La compilation des données pigmentaires, accompagnée des analyses de diatomées fossiles et géochimiques des séquences sédimentaires est une étape importante pour mieux comprendre l'évolution des cyanobactéries et l'influence des activités humaines sur celles-ci.

Ce mémoire souligne de plusieurs manières que les activités anthropiques amènent des changements physiques et chimiques dans les lacs, qui, en suite, influence la dynamique des communautés phytoplanctoniques. En se servant des caroténoïdes spécifiques (l'échinénone, zéaxanthine et canthaxanthine) comme biomarqueurs de biomasse de cyanobactéries, il est possible d'identifier la dominance de cyanobactéries et de lier les

concentrations de ces pigments de surface aux concentrations actuelles du phosphore, de l'azote, de la matière en suspension, du chlore et des températures. De plus, ce mémoire souligne la vulnérabilité des lacs de faible profondeur face au réchauffement climatique et à l'enrichissement causé par les activités anthropiques. Finalement, les impacts à long-terme du développement urbain et aux activités anthropiques sur les écosystèmes aquatiques deviennent de plus en plus importants, surtout au cours des derniers 150 ans. Avec la croissance démographique, les villes développent une population de plus en plus dense. Ainsi, le suivi de la santé des écosystèmes aquatiques devient primordial pour la gestion durable de ces environnements. La méthode des pigments fossiles exposée dans cette thèse décrit une approche prometteuse pour un tel suivi.

## 5 Bibliographie

- Adams MS, Prentiki R (1986) Sedimentary pigments as an index to the trophic status of Lake Mead. *Hydrobiologia* 143: 71-77
- Bachmann RW, Horsburgh CA, Hoyer MV, Mataraza LK, Canfield DE (2002) Relations between trophic state indicators and plant biomass in Florida lakes. *Hydrobiologia* 470: 219-234
- Battarbee RW (1999) The importance of palaeolimnology to lake restoration. *Hydrobiologia* 395: 149–159
- Battarbee RW, Morley D, Bennion H, Simpson GL, Hughes M, Bauere V (2010) A palaeolimnological meta-database for assessing the ecological status of lakes. *J Paleolimnol* 45: 405-414
- Bennet A, Bogorad L (1973) Complementary chromatic adaptation in a filamentous blue-green alga. *J Cell Biol* 58: 419-435
- Bennion H, Battarbee R (2007) The European Union water framework directive: Opportunities for paleolimnology. *J Paleolimnol* 38: 285–295
- Bianchi TS, Canuel E (2011) *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*. Princeton University Press, Princeton
- Bianchi TS, Dawson R, Sawangwong P (1988) The effects of macrobenthic deposit-feeding on the degradation of chloropigments in sandy sediments. *J Exp Mar Biol Ecol* 122: 243-255
- Bianchi TS, Dibb JE, Findlay S (1992) Early Diagenesis of Plant Pigments in Hudson River Sediments. *Estuar Coast Shelf Sci* 36 : 517-527
- Bianchi TS, Engelhaupt E, McKee BA, Miles S, Elmgren R, Hajdu S, Savage C, Baskaran M (2002) Do sediments from coastal sites accurately reflect time trends in water column phytoplankton? A test from Himmerfjärden Bay (Baltic Sea proper). *Limnol Oceanogr* 47: 1537-1544
- Bianchi TS, Engellhaupt E, Westman P, Andrén T, Rolff C, Elmgren R (2000a) Cyanobacterial blooms in the Baltic Sea: Natural or human induced? *Limnol Oceanogr* 45: 716–726
- Bianchi TS, Findlay S (1990) Plant pigments as tracers of emergent and submergent macrophytes from the Hudson River. *Can J Fish Aquat Sci* 47: 492-494.
- Bianchi TS, Lambert CD, Santschi PH, Guo L (1997) Sources and transport of land-derived particulate and dissolved organic matter in the Gulf of Mexico (Texas shelf/slope): The use of lignin-phenols and loliolides as biomarkers. *Org Geochem* 27: 65-78.
- Borcard D, Gillet F, Legendre P (2011) *Numerical Ecology with R*. Springer, New York.

- Borgendahl J, Westman P (2007) Cyanobacteria as a trigger for increased primary productivity during sapropel formation in the Baltic Sea – a study of the *Ancylus/Litorina* transition. *J Paleolimnol* 38:1-12
- Borghini F, Colacevich A, Bargagli R (2010) A study of autotrophic communities in two Victoria Land lakes (Continental Antarctica) using photosynthetic pigments. *J Limnol* 69:333-340
- Bouchard-Valentine M, Vincent WF, Pienitz R (2004) Stratification à courte terme et dynamique de mélange dans un lac eutrophe: implications pour les études de suivi de la qualité de l'eau. In: *Eau et changements climatiques: comprendre pour mieux s'adapter*. Proceedings of the Annual Conference of the Canadian Water Research Association, Montreal, Quebec. CWRA.
- Brown MR, Jeffrey SW (1992) Biochemical composition of microalgae from the green algal classes Chlorophyceae and Prasinophyceae. 1. Amino acids, sugars and pigments. *J Exp Mar Biol Ecol* 161: 91-113
- Bunting L, Leavitt PR, Gibson CE, McGee EJ, Hall VA (2007) Degradation of water quality in Lough Neagh, Northern Ireland, by diffuse nitrogen flux from a phosphorus-rich catchment. *Limnol Oceanogr* 52: 354-369
- Carlson RE (1977) A trophic state index for lakes. *Limnol Oceanogr* 22: 361 – 369
- Carpenter SR (1981) Submersed vegetation: An internal factor in lake ecosystem succession. *Am Nat* 118: 372-383
- Carpenter SR (1988) Transmission of variance through lake food webs. In: Carpenter SR (ed) *Complex Interactions in Lake Communities*. Springer-Verlag, New York
- Carpenter SR, Berquist AM (1985) Experimental tests of grazing indicators based on chlorophyll *a* degradation products. *Arch Hydrobiol* 102: 303-317
- Chen NH, Bianchi TS, Bland JM (2003) Novel decomposition products of chlorophyll-*a* in continental shelf (Louisiana shelf) sediments: Formation and transformation of carotenol ester. *Geochim Cosmochim Acta* 67: 2027-2042
- Chorus I, Bartram J (1999) *Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, London.
- Daley RJ, Brown SR (1973) Experimental characterization of lacustrine chlorophyll diagenesis. 2: Bacterial, viral and herbivore grazing effects. *Arch Hydrobiol* 72: 409–439
- Daley RJ, Brown SR (1973) Experimental characterization of lacustrine chlorophyll diagenesis. 1. Physiological and environmental effects, *Arch Hydrobiol* 72: 277–304
- Das SK, Routh J, Roychoudhury AN (2008) Biomarker evidence of macrophyte and plankton community changes in Zeekoevlei, a shallow lake in South Africa. *J Paleolimnol* 41: 507–521

- Dean WE (1974) Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. *J Sediment Res* 44: 242–248
- Denman KL, Gargett AE (1983) Time and space scales of vertical mixing and advection of phytoplankton in the upper ocean. *Limnol Oceanogr* 28: 801–815
- Dillon PJ, Rigler FH (1974) The phosphorus-chlorophyll relationship in lakes. *Limnol Oceanogr* 19: 767–773
- Dong X, Bennion H, Battarbee RW, Sayer CD (2011) A multiproxy palaeolimnological study of climate and nutrient impacts on Esthwaite Water, England over the past 1200 years. *Holocene* 22:107–118
- Efting A, Snow DD, Fritz SC (2011) Cyanobacteria and microcystin in the Nebraska (USA) Sand Hills Lakes before and after modern agriculture. *J Paleolimnol* 46: 17–27
- Elliott JA (2011) Is the future blue-green? A review of the current model predictions of how climate change could affect pelagic freshwater cyanobacteria. *Water Res* 46: 1364–1371
- Elliott JA (2012) Predicting the impact of changing nutrient load and temperature on the phytoplankton of England's largest lake, Windermere. *Freshw Biol* 57: 400–413
- Emerson R, Arnold W (1932a) A separation of the reactions in photosynthesis by means of intermittent light. *J Gen Physiol* 15: 391–420
- Emerson R, Arnold W (1932b) The photochemical reaction in photosynthesis. *J Gen Physiol* 16: 191–205
- Falkowski PG (1983) Light-shade adaptation and vertical mixing of marine phytoplankton: A comparative field study. *J Mar Res* 41: 215–237
- Féret A, Demers S, Martel E, Paulin K, Bisson C, Plante C, Belvisi J (2010) Analyse du bassin versant du lac Roxton. Comité d'environnement du lac Roxton, Roxton Pond, Québec. pp 55.
- Feuchtmayr H, Moran R, Hatton K, Conner L, Heyes T, Moss B, Harvey I, et al. (2009) Global warming and eutrophication: Effects on water chemistry and autotrophic communities in experimental hypertrophic shallow lake mesocosms. *J Appl Ecol* 46: 713–723
- Fietz S, Nicklisch A, Oberhansli H (2007) Phytoplankton response to climate changes in Lake Baikal during the Holocene and Kazantsevo Interglacials assessed from sedimentary pigments. *J Paleolimnol* 37: 177–203
- Foy RH (1987) A comparison of chlorophyll *a* and carotenoid concentrations as indicators of algal volume. *Freshw Biol* 17: 237–250



- Frank HA, Cua A, Chynwat V, Young A, Gosztola D, Wasielewski MR (1994) Photophysics of the carotenoids associated with the xanthophyll cycle in photosynthesis. *Photosynthesis Res* 41: 389–395.
- Galvez-Cloutier R, Brin M-E, Dominguez G, Leroueil S, Arsenault S (2003) Quality evaluation of eutrophic sediments at Saint-Augustin Lake, Canada. In: *Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, and management strategy performance*. ASTM STP 1442: 35–52
- Galvez-Cloutier R, Sanchez M (2007) Trophic status evaluation for 154 lakes in Québec, Canada: Monitoring and recommendations. *Water Qual Res J Can* 42: 252–268.
- Glew JR, Smol JP, Last WM (2002) Sediment core collection and extrusion. In : Last WM, Smol JP (eds) *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments Volume 1: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques*. Kluwer Academic Publishers, New York.
- Goericke R, Repeta DJ (1992) The pigments of *Prochlorococcus marinus*: The presence of divinyl chlorophyll *a* and *b* in a marine prokaryote. *Limnol Oceanogr* 37: 425–433.
- Gorham E (1969) Chlorophyll derivatives in surface muds from the English Lakes. *Limnol Oceanogr* 5: 29–33
- Gorham E, Lund J, Sanger JE, Dean W (1974) Some relationships between algal standing crop water chemistry and sediment chemistry in the English Lakes. *Limnol Oceanogr* 19: 2267–2273
- Gorham E, Sanger JE (1972) Fossil pigments in the surface sediments of a meromictic lake. *Limnol Oceanogr* 17: 618–622
- Grimm EC (1987) CONISS: A Fortran 77 program for stratigraphically constrained cluster analysis by the method of incremental sum of squares. *Comput Geosci* 13: 13–35
- Guilizzoni P, Bonomi G, Galanti G, Ruggiu D (1982) Basic trophic status and recent development of some Italian Lakes as revealed by plant pigments and other chemical components in sediment cores. *Mem Ist Ital Idrobiol* 40: 79–98
- Guilizzoni P, Bonomi G, Galanti G, Ruggiu D (1983) Relationships between sedimentary pigments and primary production: Evidence from core analyses of twelve Italian lakes. *Hydrobiologia* 103: 103–106
- Guilizzoni P, Lami A (1988) Sub-fossil pigments as a guide to the phytoplankton history of the acidified Lake Orta (N. Italy). *Verh int Ver Limnol* 23: 874–879.
- Guilizzoni P, Lami A, Marchetto A (1992) Plant pigment ratios from lake sediments as indicators of recent acidification in alpine lakes. *Limnol Oceanogr* 37:1565–1569.
- Guilizzoni P, Lami L (1988) Sub-fossil pigments as a guide to the phytoplankton history of the acidified Lake Orta Northern Italy. *Verh int Ver Limnol* 23: 874–879
- Guilizzoni P, Marchetto A, Lami A, et al. (2010) Use of sedimentary pigments to infer past phosphorus concentration in lakes. *J Paleolimnol* 45: 433–445

- Gullett DW, Skinner WR (1992) The state of Canada's climate: Temperature change in Canada, 1895–1991. Environment Canada, Ottawa
- Hager A (1980) The reversible light-induced conversions of xanthophylls in the chloroplast. In: Czygan FC (ed) Pigments in Plants. Fischer, Stuttgart
- Hargeby A, Blindow I, Hansson LA (2004) Shifts between clear and turbid states in a shallow lake: Multi-causal stress from climate, nutrients and biotic interactions. Arch Hydrobiol 161: 433–454
- Hart BT, Lake PS, Webb JA, Grace MR (2003) Ecological risks to aquatic systems from salinity increases. Aust J Bot 51: 689–702
- Hodgson DA, Wright SW, Tyler PA, Davies N (1998) Analysis of fossil pigments from algae and bacteria in meromictic Lake Fidler, Tasmania, and its application to lake management. J Paleolimnol 19:1–22
- Hu H, Gao K (2006) Response of growth and fatty acid compositions of *Nannochloropsis* sp. to environmental factors under elevated CO<sub>2</sub> concentration. Biotechnol Lett 28:987–92
- Hurley JP, Armstrong DE (1990) Fluxes and transformations of aquatic pigments in Lake Mendota, Wisconsin. Limnol Oceanogr 35: 384–398
- Hurley JP, Armstrong DE (1991) Pigment preservation in lake sediments: a comparison of sedimentary environments in Trout Lake, Wisconsin. Can J Fish Aquat Sci 48: 472–486
- Istvanovics V (2009) Eutrophication of lakes and reservoirs. In: GE Likens (ed) Encyclopedia of Inland Waters, vol 3. Elsevier, Oxford
- Jeffrey SW, Mantoura RFC, Wright SW (1997) Phytoplankton Pigments in Oceanography: Guidelines to Modern Methods. UNESCO Pub., Paris.
- Jeppesen E, Sondergaard M, Sondergaard M, Christoffersen K (1998) Structuring role of submerged macrophytes in lakes. Springer, New York
- Jones R, Dickman MD, Mott RJ, Ouellet M (1984) Late Quaternary diatom and chemical profiles from a meromictic lake in Quebec, Canada. Chem Geol 44: 267–86
- Kana TM, Geider RJ, Critchley C (1997) Regulation of photosynthetic pigments in microalgae by multiple environment factors: A dynamic balance hypothesis. New Phytol 137: 629–638
- Kana TM, Glibert PM, Goericke R, Welschmeyer NA (1988) Zeaxanthin and  $\beta$ -carotene in *Synechococcus* WH7803 respond differently to irradiance. Limnol Oceanogr 33: 1623–1627
- Kirk JTO (2011) Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems, 3rd ed. Cambridge University Press, Cambridge

- Klein B, Gieskes WWC, Kraay GG (1986) Digestion of chlorophylls and carotenoids by the marine protozoan *Oxyrrhis marina* studied by HPLC analysis of algal pigments. *J Plankton Res* 8: 827–836
- Krienitz L (2009) Algae. In: Likens GE *Encyclopedia of Inland Waters*. Elsevier, Oxford, United Kingdom, pp 103–113
- Kumagai M, Vincent WF (2003) *Freshwater Management: Global Versus Local Perspectives*. Springer-Verlag, Tokyo
- Leavitt PR (1993) A review of factors that regulate carotenoid and chlorophyll deposition and fossil pigment abundance. *J Paleolimnol* 9: 109–127
- Leavitt PR, Carpenter SR (1990a) Aphotic pigment degradation in the hypolimnion: Implications for sedimentation studies and paleolimnology. *Limnol Oceanogr* 35: 520–534
- Leavitt PR, Carpenter SR (1990b) Regulation of pigment sedimentation by herbivory and photo-oxidation. *Can J Fish Aquat Sci* 47: 1166–1176
- Leavitt PR, Findlay DL (1994) Comparison of fossil pigments with 20 years of phytoplankton data from eutrophic Lake 227 Experimental Lakes Area, Ontario. *Can J Fish Aquat Sci* 51: 2286–2299
- Leavitt PR, Hodgson DA (2001) Sedimentary pigments. In: JP Smol, HB Birks, Last WM (eds) *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments Developments in Paleoenvironmental Research Volume 3: Terrestrial Algal and Siliceous Indicators*. Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow
- Leavitt PR, Schindler DE, Paul AJ, Hardie AK, Schindler, DW (1994) Fossil pigment records of phytoplankton in trout-stocked alpine lakes. *Can J Fish Aquat Sci* 51: 2411–2423
- Legendre P, Gallagher E (2001) Ecologically meaningful transformations for ordination of species data. *Oecologia* 129: 271–280
- Legendre P, Legendre L (1998) *Numerical Ecology*. Springer, New York.
- Lemke P, Ren J, Alley RB, Allison I, Carrasco J, Flato G, Fujii Y, Kaser G, Mote P, Thomas RH, Zhang T (2007) Observations: Changes in snow, ice and frozen ground. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Louda WJ, Li L, Liu L, et al. (1998) Chlorophyll-*a* degradation during cellular senescence and death. *Org Geochem* 29, 1233 – 1251.

- Louda WJ, Liu L, Baker EW (2002) Senescence- and death- related alteration of chlorophylls and carotenoids in marine phytoplankton. *Org Geochem* 33: 1635–1653.
- McElroy-Etheridge SL, McManus GB (1999) Food type and concentration affect chlorophyll and carotenoid destruction during copepod feeding. *Limnol Oceanogr* 44: 2005–2011.
- McGowan S, Barker P, Haworth EY, Leavitt PR, Maberly SC, Pates J (2012) Humans and climate as drivers of algal community change in Windermere since 1850. *Freshw Biol* 57: 260–277
- MDDEP (2002) Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs, Québec. Politique nationale de l'eau : l'eau la vie l'avenir. pp 94
- MDDEP (2011) Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs, Québec. Bilan des lacs et cours d'eau touchés par les fleurs d'eau de cyanobactéries au Québec de 2004 à 2011. Web, 15 novembre 2011. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/algues-bv/bilan/index.asp>
- Meybeck M (1995) Global distribution of lakes. In: Lerman A, Imboden DM, Gat JR (eds) *Physics and Chemistry of Lakes*. Springer Verlag, Berlin
- Meyers PA (1997) Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org Geochem* 27: 213–250
- Moss B (1968) Studies on the degradation of chlorophyll *a* and carotenoids in freshwaters. *New Phytol* 67: 49–59
- Moss B, Kosten S, Meerhoff M, Battarbee R, Jeppesen E, Mazzeo N, Havens K, Lacerot G, Liu Z, de Meester L, Paerl H, Scheffer M (2011) Allied attack: Climate change and eutrophication. *Inland Waters* 1: 101–105
- Nielsen DL, Brock MA, Rees GN, Baldwin DS (2003) Effects of increasing salinity on freshwater ecosystems in Australia. *Aust J Bot* 51: 655–665
- Nürnberg GK, Dillon PJ (1993) Iron budgets in temperate lakes. *Can J Fish Aquat Sci* 50: 1728–1737
- Olaizola M, Roche J, Kolber Z, Falkowski PG (1994) Non-photochemical fluorescence quenching and the diadinoxanthin cycle in a marine diatom. *Photosynthesis Res* 41:357–370
- Owens TG, Gallagher JC, Alberte RS (1987) Photosynthetic light-harvesting function of violaxanthin in *Nannochloropsis* spp. (Eustigmatophyceae). *J Phycol* 85: 79–85
- Paerl HW, Huisman J (2008) Blooms like it hot. *Science* 320:57–58
- Paerl HW, Valdes LM, Pinckney JL, Piehler MF, Dyble J, Moisander PH (2003) Phytoplankton photopigments as indicators of estuarine and coastal eutrophication. *Bioscience* 53: 953–964

- Paerl WK (1988) Nuisance phytoplankton blooms in coastal, estuarine and inland waters. *Limnol Oceanogr* 33:823–847
- Patoine A, Leavitt PR (2006) Century-long synchrony of fossil algae in a chain of Canadian prairie lakes. *Ecology* 87: 1710–1721
- Pennington FC, Haxo FT, Borch G, Liaaen-Jensen S (1985) Carotenoids of Cryptophyceae. *Biochem Syst Ecol* 13: 215–219
- Pienitz R, Laberge K, Vincent WF (2006) Three hundred years of human-induced change in an urban lake: Paleolimnological analysis of Lac Saint-Augustin, Québec City, Canada. *Can J Bot* 84: 303–320
- Pienitz R, Vincent WF (2003) Generic approaches towards water quality monitoring based on paleolimnology. In: Kumagai M, Vincent WF (Eds) *Freshwater Management - Global Versus Local Perspectives*. Springer-Verlag, Tokyo
- Reimer P, Baillie M, Bard E, Bayliss A (2009) Intcal09 and marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 Years CAL BP. *Radiocarbon* 51: 1111–1150
- Reimer PJ, Baillie MGL, Bard E, Bayliss A, Beck JW, Blackwell PG, Ramsey CB, Buck CE, Burr GS, Edwards RL, Friedrich M, Grootes PM, Guilderson TP, Hajdas I, Heaton TJ, Hogg AG, Hughen KA, Kaiser KF, Kromer B, McCormac FG, Manning SW, Reimer RW, Richards DA, Southon JR, Talamo S, Turney CSM, van der Plicht J, Weyhenmeyer CE (2009) Intcal09 and marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years CAL BP. *Radiocarbon* 51: 1111–1150
- Reuss N, Leavitt PR, Hall RI, et al. (2009) Development and application of sedimentary pigments for assessing effects of climatic and environmental changes on subarctic lakes in northern Sweden. *J Paleolimnol* 43:149–169
- Roberge K, Pienitz R, Arsenault S (2002) Eutrophisation rapide du lac Saint-Augustin, Québec: Étude paléolimnologique pour une reconstitution de la qualité de l'eau. *Nat Can* 126: 68–82
- Robert C, Tremblay H, DeBlois C (2004) Cyanobactéries et cyanotoxines au Québec : suivi à six stations de production d'eau potable (2001-2003) Ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs. pp44.
- Roos J, Vincent WF (1998) Temperature dependence of UV radiation effects on Antarctic cyanobacteria. *J Phycol* 34: 78–85
- Rose N, LD Morley P G Appleby R W Battarbee RW, Alliksaar T, Guilizzoni P, Jeppesen E Korhola A, Punning J-M (2010) Sediment accumulation rates in European lakes since AD 1850: Trends, reference conditions and exceedence. *J Paleolimnol* 45: 447–468
- Rowan KS (1989) *Photosynthetic Pigments of Algae*. Cambridge University Press, Cambridge

- Roy S, Llewellyn CA, Egeland ES, Johnsen G (2011) Phytoplankton pigments: Characterization, Chemotaxonomy and Applications in Oceanography. Camb Environ Chem Ser, Cambridge. pp874.
- Salmaso N, Tolotti M (2009) Other phytoflagellates and groups of lesser importance. In: Likens GE Encyclopedia of Inland Waters. Elsevier, Oxford, pp 174–183
- Sanger JE, Crowl JH (1979) Fossil pigments as a guide to the paleolimnology of Browns Lake, Ohio. Quat Res 11: 342–352
- Scheffer M (1998) Ecology of Shallow Lakes, 1st Edition. London: Chapman and Hall
- Schindler DW (1974) Eutrophication and recovery in experimental lakes: Implications for lake management. Science 184: 897–899
- Schindler DW (2006) Recent advances in the understanding and management of eutrophication. Limnol Oceanogr 51: 356–363
- Schluter L, Lauridsen TL, Krogh G, Jorgensen T (2006) Identification and quantification of phytoplankton groups in lakes using new pigment ratios – a comparison between pigment analysis by HPLC and microscopy. Freshw Biol 51:1474–1485
- Schmid H, Friedrich Bauer F, Stich HB (1998) Determination of algal biomass with HPLC pigment analysis from lakes of different trophic state in comparison to microscopically measured biomass. J Plankton Res 20: 1651–1661
- Schopf JW (2002) Tempo and mode of Proterozoic evolution. In: JW Schopf, C Klein (eds) The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study. Cambridge University Press, New York
- Shapiro J (1957) Chemical and biological studies on the yellow organic acids of lake water. Limnol Oceanogr 2: 161–179
- Shaw PJ (1994) The effect of pH, dissolved humic substances, and ionic strength on the transfer composition of iron and phosphate to in epilimnetic size fractions particulate lake water. Limnol Oceanogr 39: 1734–1743
- Squier A, Hodgson D, Keely B (2002) Sedimentary pigments as markers for environmental change in an Antarctic lake. Org Geochem 33: 1655–1665
- Stuiver M, Reimer PJ (1993) Extended 14C data base and revised CALIB 3.0 14C age calibration program. Radiocarbon 35: 215–230
- Sukenik A, Zohary T, Padisak J (2009) Cyanoprokaryota and other prokaryotic algae. In GE Likens (eds) Encyclopedia of Inland Waters. Elsevier, Oxford
- Szymczak-Zyla M, Kowalewska G (2009) Chloropigments *a* in sediments of the Gulf of Gdansk deposited during the last 4000 years as indicators of eutrophication and climate change. Palaeogeogr Palaeoclimatol 284: 283–294
- Szymczak-Zyla M, Kowalewska G, Louda JW (2008) The influence of microorganisms on chlorophyll *a* degradation in the marine environment. Limnol Oceanogr 53 : 851–862

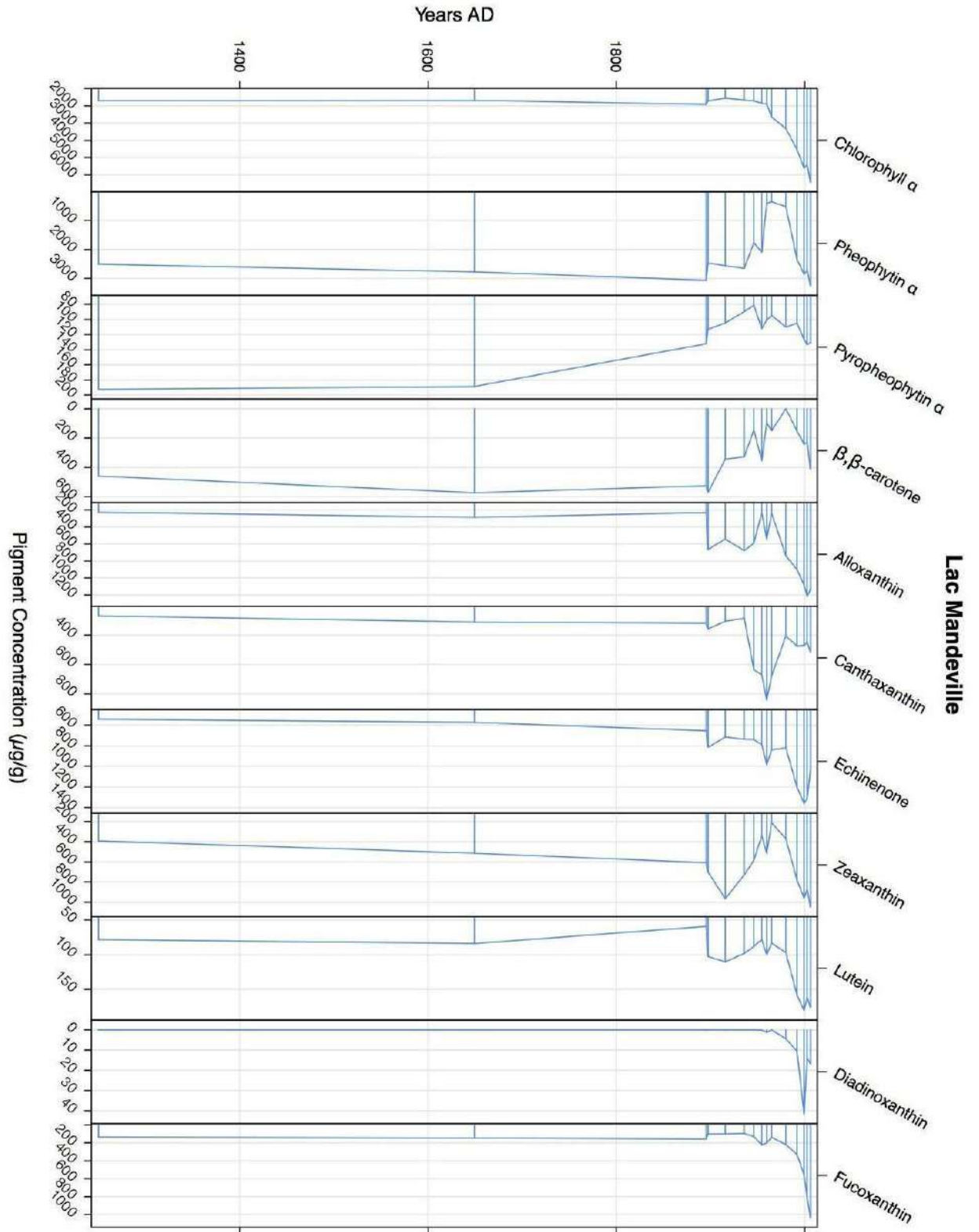
- Tonk L, Bosch K, Visser PM, Huisman J (2007) Salt tolerance of the harmful cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Aquat Microb Ecol* 46: 117–123
- Trochine C, Guerrieri M, Liboriussen L, Meerhoff M, Lauridsen TL, Søndergaard M, Jeppesen E (2011) Filamentous green algae inhibit phytoplankton with enhanced effects when lakes get warmer. *Freshw Biol* 56: 541–553
- Trolle D, Hamilton DP, Pilditch CA, Duggan IC, Jeppesen E (2011) Predicting the effects of climate change on trophic status of three morphologically varying lakes: Implications for lake restoration and management. *Environ Modell Softw* 26: 354–370
- Valentyne J (1955) Sedimentary chlorophyll derivatives as a paleobotanical method. *Can J Bot* 35: 304–313
- Vernet M, Lorenzen CJ (1987) The presence of chlorophyll *b* and the estimation of phaeopigments in marine phytoplankton. *J Plankton Res* 9: 255–265
- Vincent WF (2009a) Cyanobacteria. In: Likens GE *Encyclopedia of Inland Waters*, Volume 3. Elsevier, Oxford, pp 226–232
- Vincent WF (2009b) Effects of climate change on lakes. In: Likens GE *Encyclopedia of Inland Waters*, Volume 3. Elsevier, Oxford, pp 55–60
- von Gunten L, Grosjean M, Rein B, et al. (2009) A quantitative high-resolution summer temperature reconstruction based on sedimentary pigments from Laguna Aculeo, central Chile, back to AD 850. *The Holocene* 19:873–881
- Vörösmarty CJ, MacIntyre PB, Gessner MO, et al. (2010) Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature* 467: 555–561
- Waters MN, Piehler MF, Rodriguez AB, et al. (2008) Shallow lake trophic status linked to late Holocene climate and human impacts. *J Paleolimnol* 42:51–64
- Watson S, McCauley E, Downing J (1997) Patterns in phytoplankton taxonomic composition across temperate lakes of differing nutrient status. *Limnol Oceanogr* 42: 487–495
- Watts CD, Maxwell JR (1977) Carotenoid diagenesis in a marine sediment. *Geochim Cosmochim Acta* 41: 493–497
- Welschmeyer N, Lorenzen CJ (1985) Chlorophyll budgets: Zooplankton grazing and phytoplankton growth in a temperate fjord and the central Pacific gyres. *Limnol Oceanogr* 30: 1–21
- Wetzel RG (2001) *Limnology: Lake and River Ecosystems*, 3rd Edition. Academic Press, San Diego
- Whitton BA, Potts M (2000) *The Ecology of Cyanobacteria: Their Diversity in Time and Space*. Kluwer Academic, Boston
- Williamson CE, Saros JE, Vincent WF, Smol JP (2009) Lakes and reservoirs as sentinels, integrators, and regulators of climate change. *Limnol Oceanogr* 54: 2273–2282

- Xue B, Yao S, Xia W (2007) Environmental changes in Lake Taihu during the past century as recorded in sediment cores. *Hydrobiologia* 581: 117–123
- Yacobi YZ, Eckert W, Trüper HG, Berman T (1990) High performance liquid chromatography detection of phototrophic bacterial pigments in aquatic environments. *Microb Ecol* 19: 127–136
- Zapata M, Rodríguez F, Garrido J (2000) Separation of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton: a new HPLC method using a reversed phase C8 column and pyridine-containing mobile phases. *Mar Ecol Prog Ser* 195: 29–45.
- Zhang M, Duan H, Shi X, Yu Y, Kong F (2012) Contributions of meteorology to the phenology of cyanobacterial blooms: Implications for future climate change. *Water Res* 46: 442–52
- Zohary T, Robarts RD (1987) Temperature effects on photosynthetic capacity respiration and growth rates of bloom-forming cyanobacteria. *N Z J Mar Freshw Res* 21: 391–399
- Züllig H (1981) On the use of carotenoid stratigraphy in lake sediments for detecting past developments of phytoplankton. *Limnol Oceanogr* 26: 970–976
- Züllig H (1989) Role of carotenoids in lake sediments for reconstructing trophic history during the late Quaternary. *J Paleolimnol* 2: 23–40

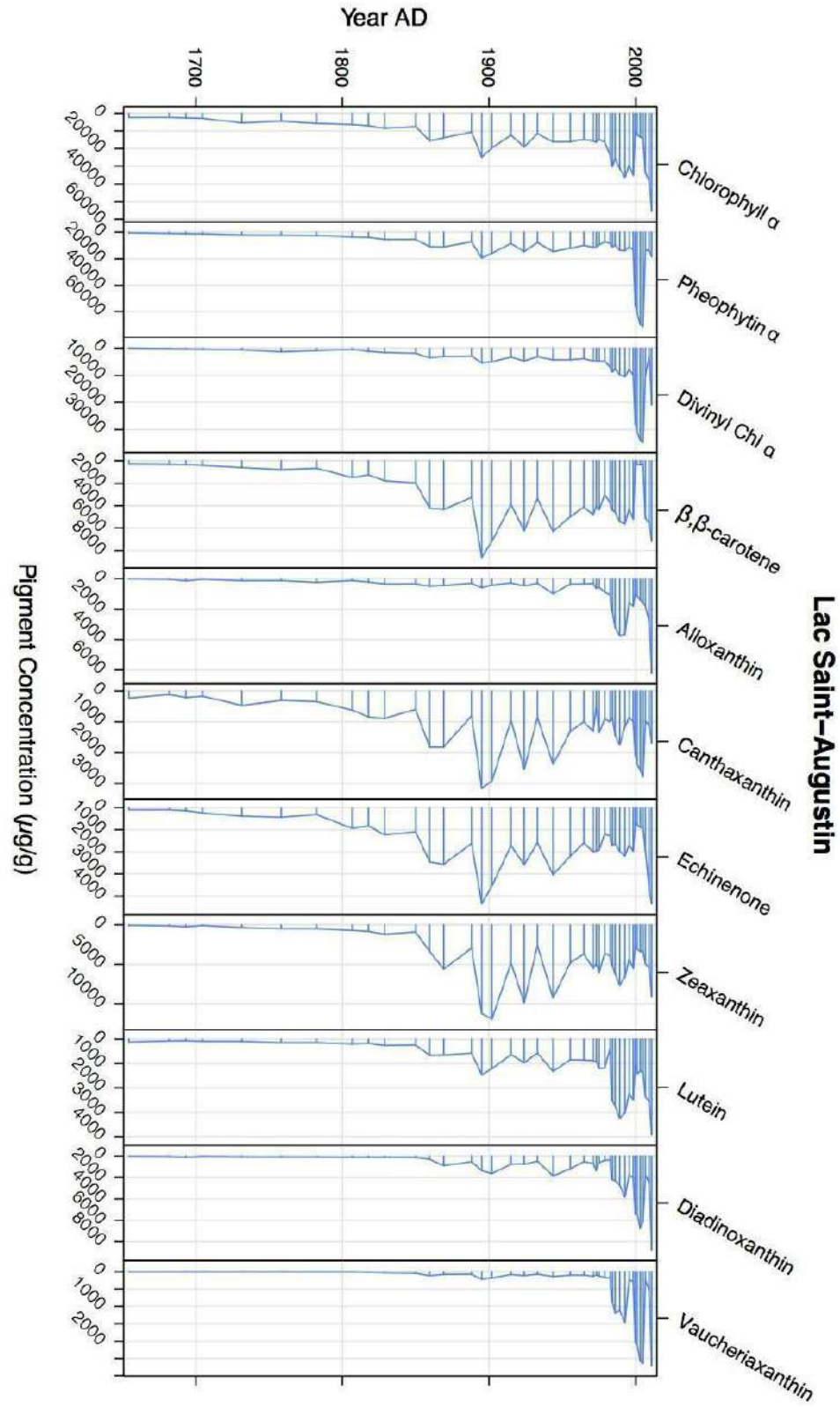


## 6 Annexe – Graphiques stratigraphiques

<b>Figure 6.1</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Mandeville (eutrophe)	83
<b>Figure 6.2</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Saint-Augustin (eutrophe)	84
<b>Figure 6.3</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Roxton (eutrophe)	85
<b>Figure 6.4</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Nairne (mésotrophe)	86
<b>Figure 6.5</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac William (mésotrophe)	87
<b>Figure 6.6</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Saint-Charles (mésotrophe)	88
<b>Figure 6.7</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Long (mésotrophe)	89
<b>Figure 6.8</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Ouareau (oligotrophe)	90
<b>Figure 6.9</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac des Roches (oligotrophe)	91
<b>Figure 6.10</b> Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Pied des Monts (oligotrophe)	92



**Figure 6.1** Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Mandeville (eutrophe)



**Figure 6.2** Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Saint-Augustin (eutrophe)

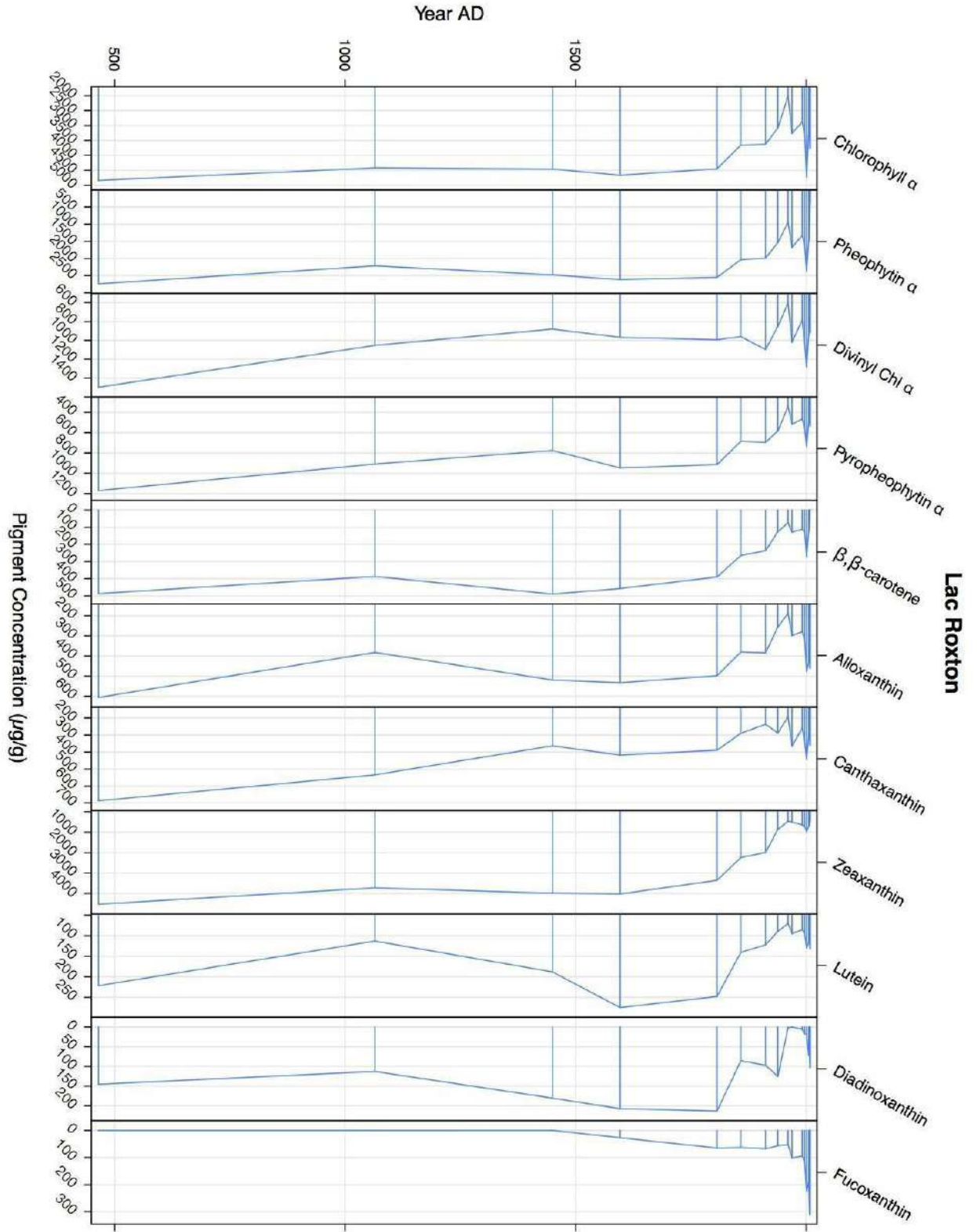
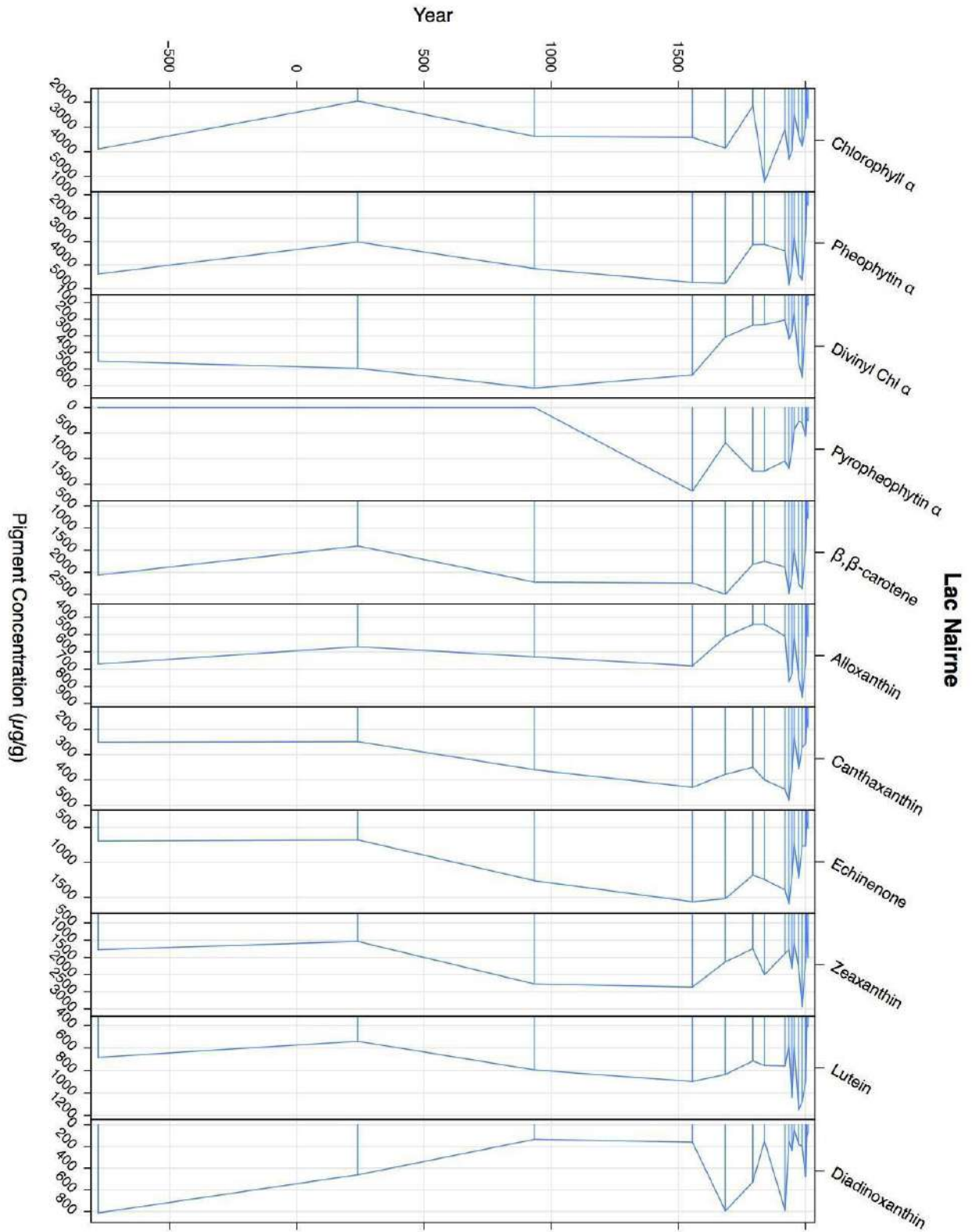
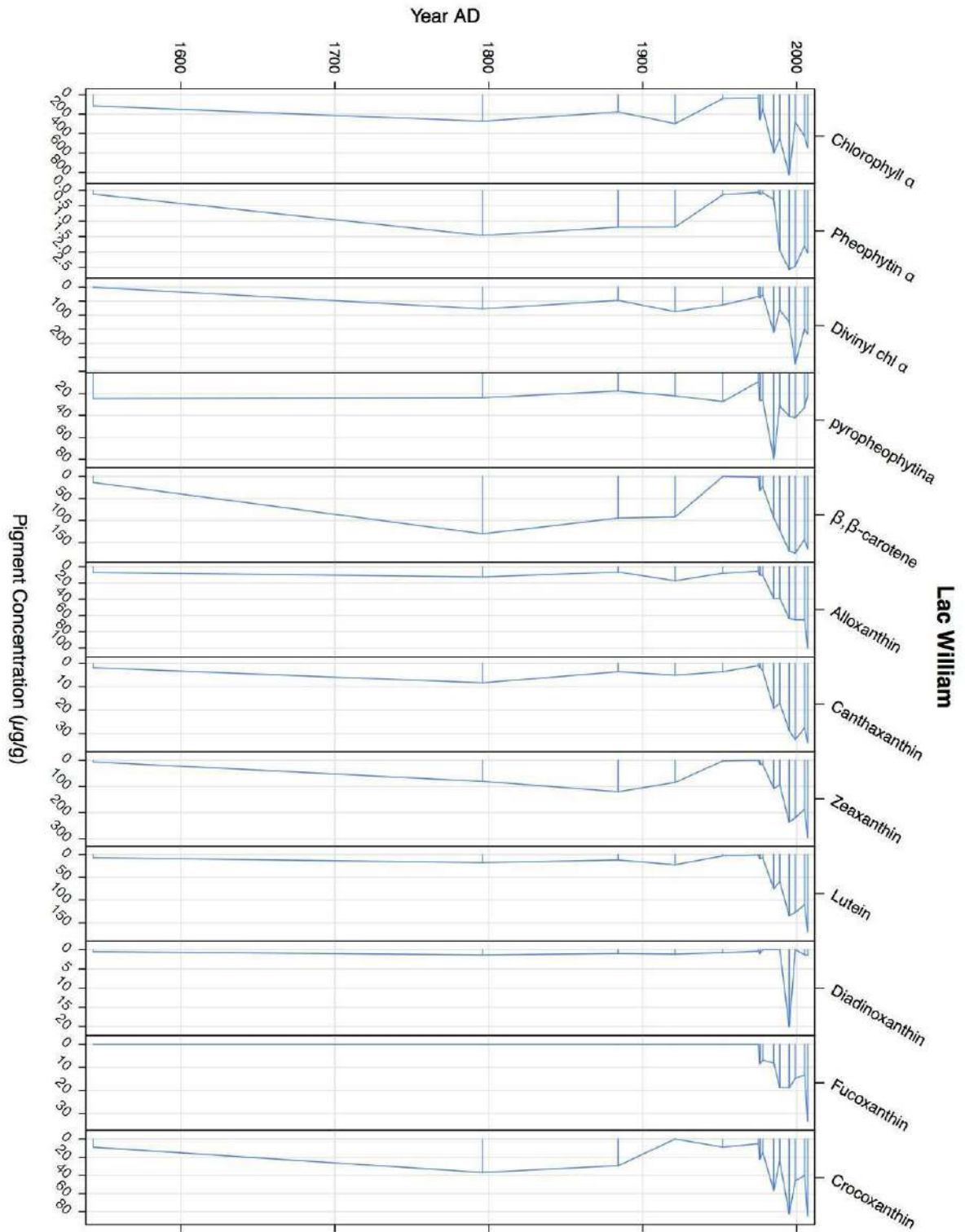


Figure 6.3 Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Roxtton (eutrophe)

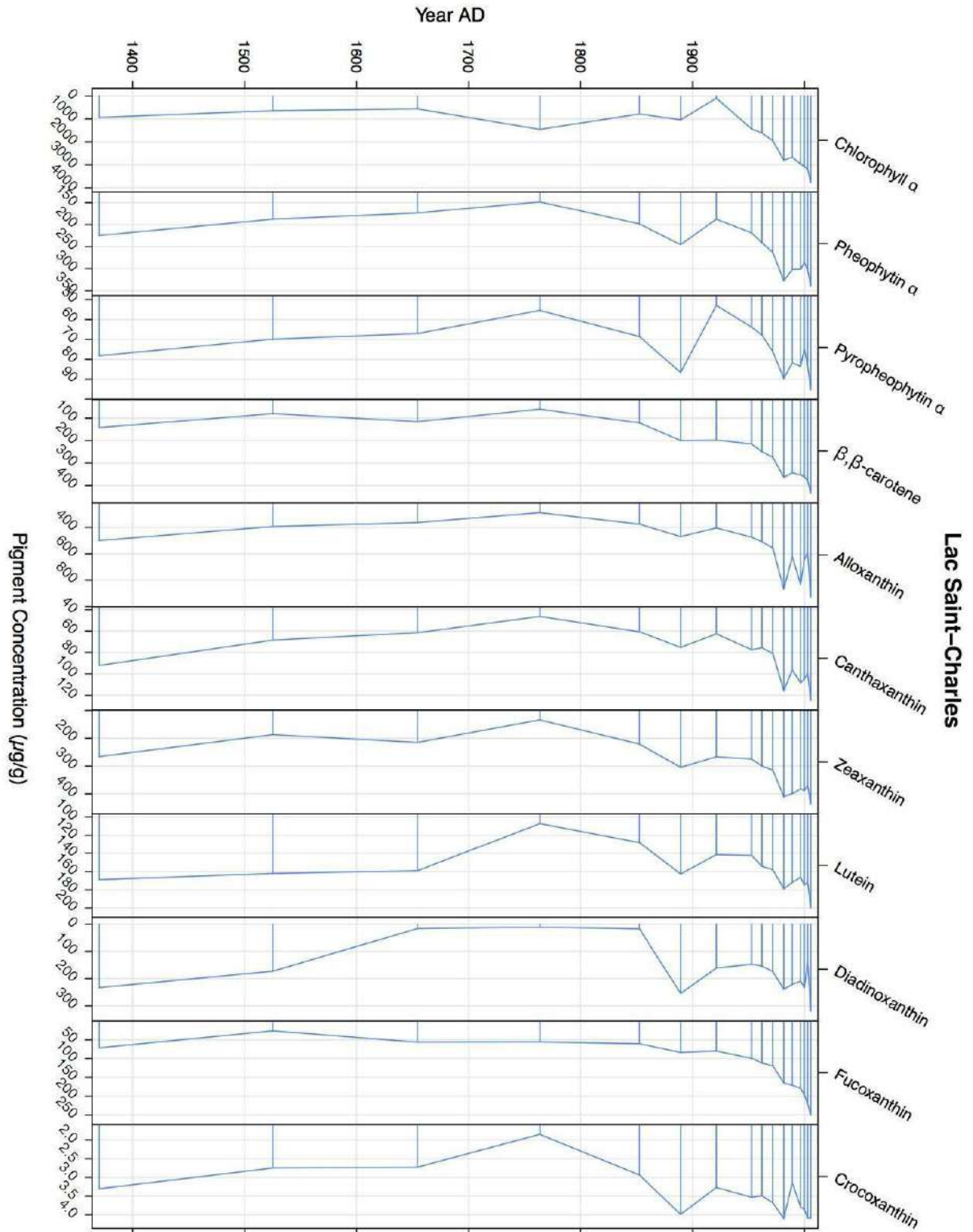


**Figure 6.4** Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Nairne (mésoligotrophe)

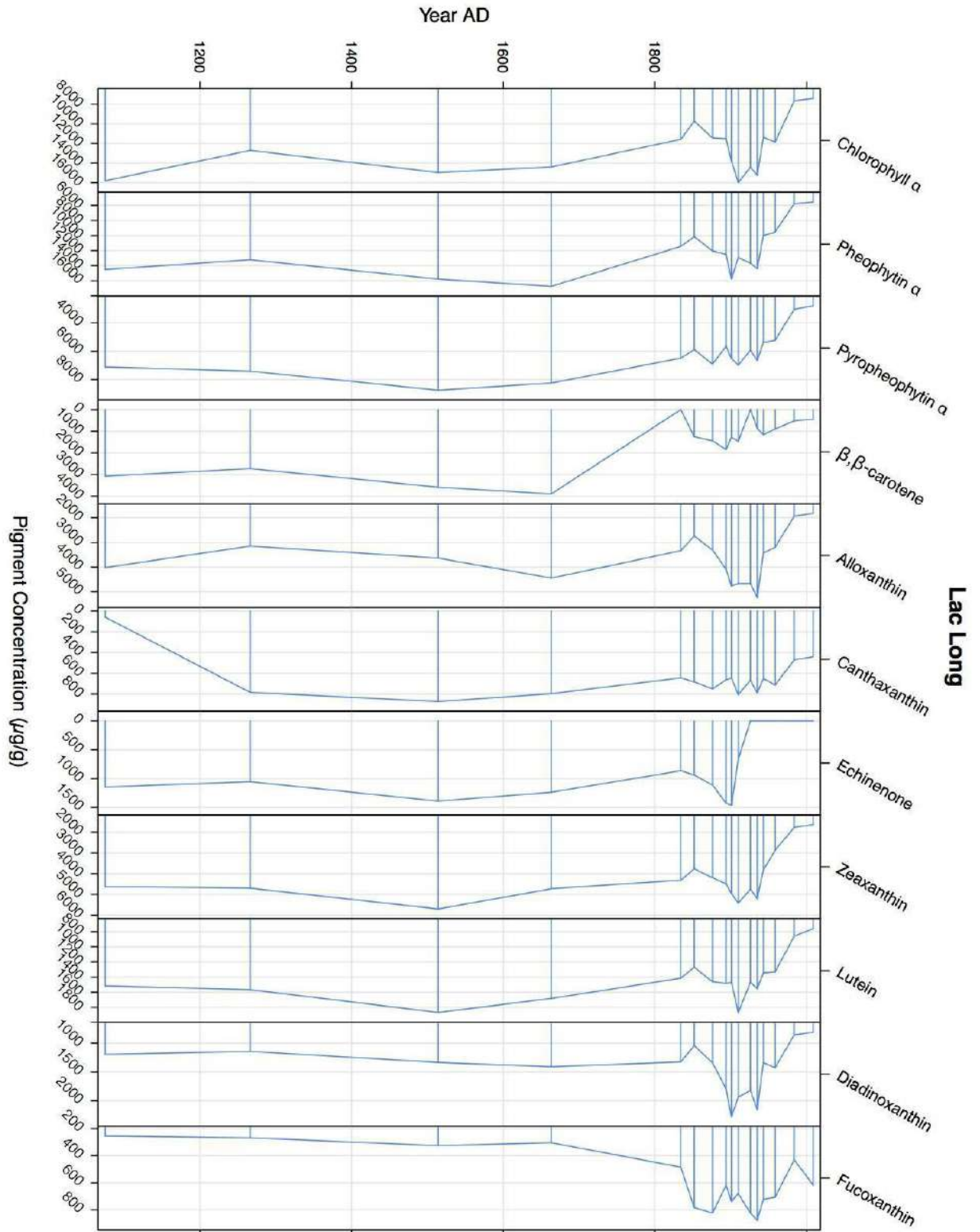


**Figure 6.5** Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac William (mésotrophe)



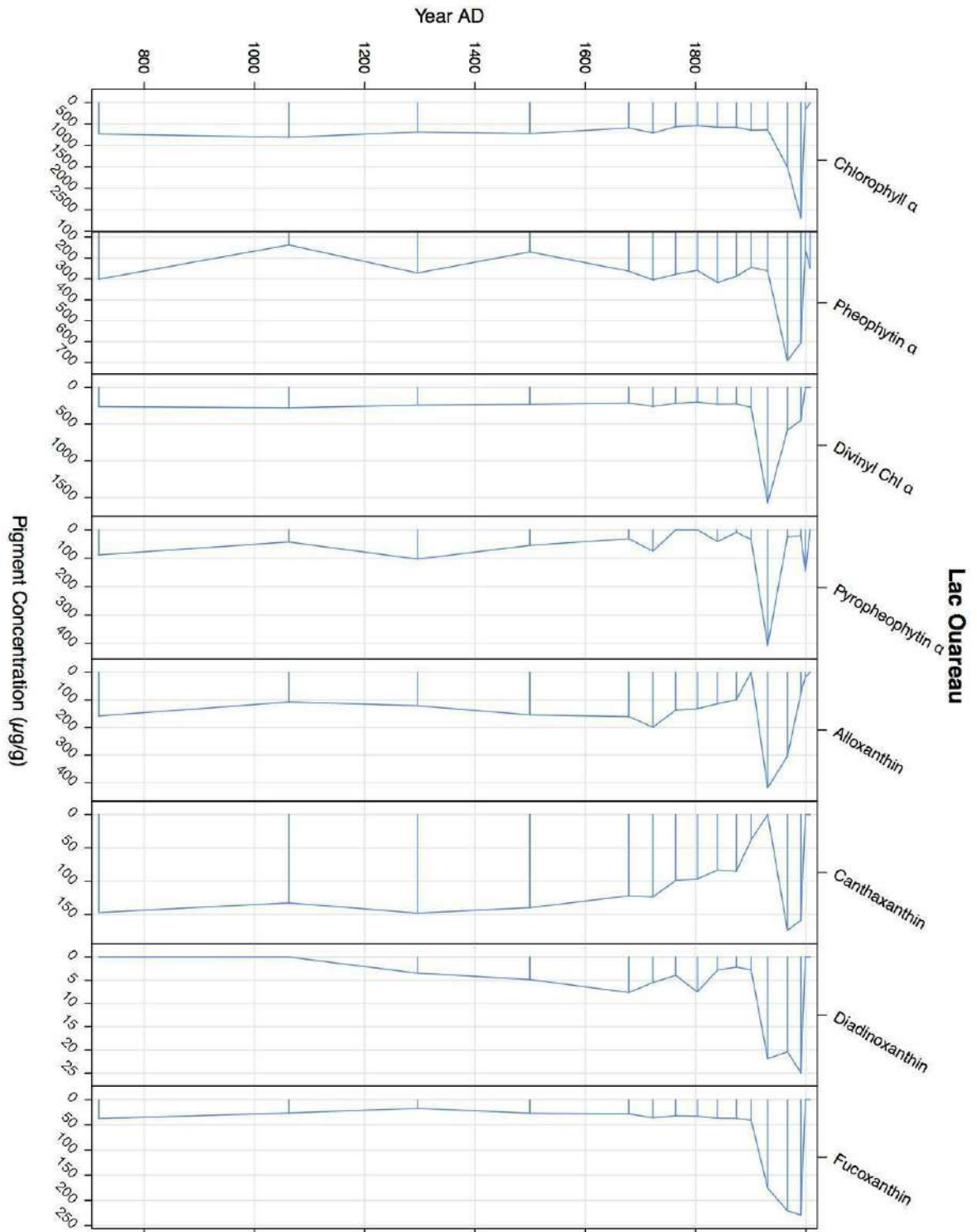


**Figure 6.6** Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Saint-Charles (mésoligotrophe)

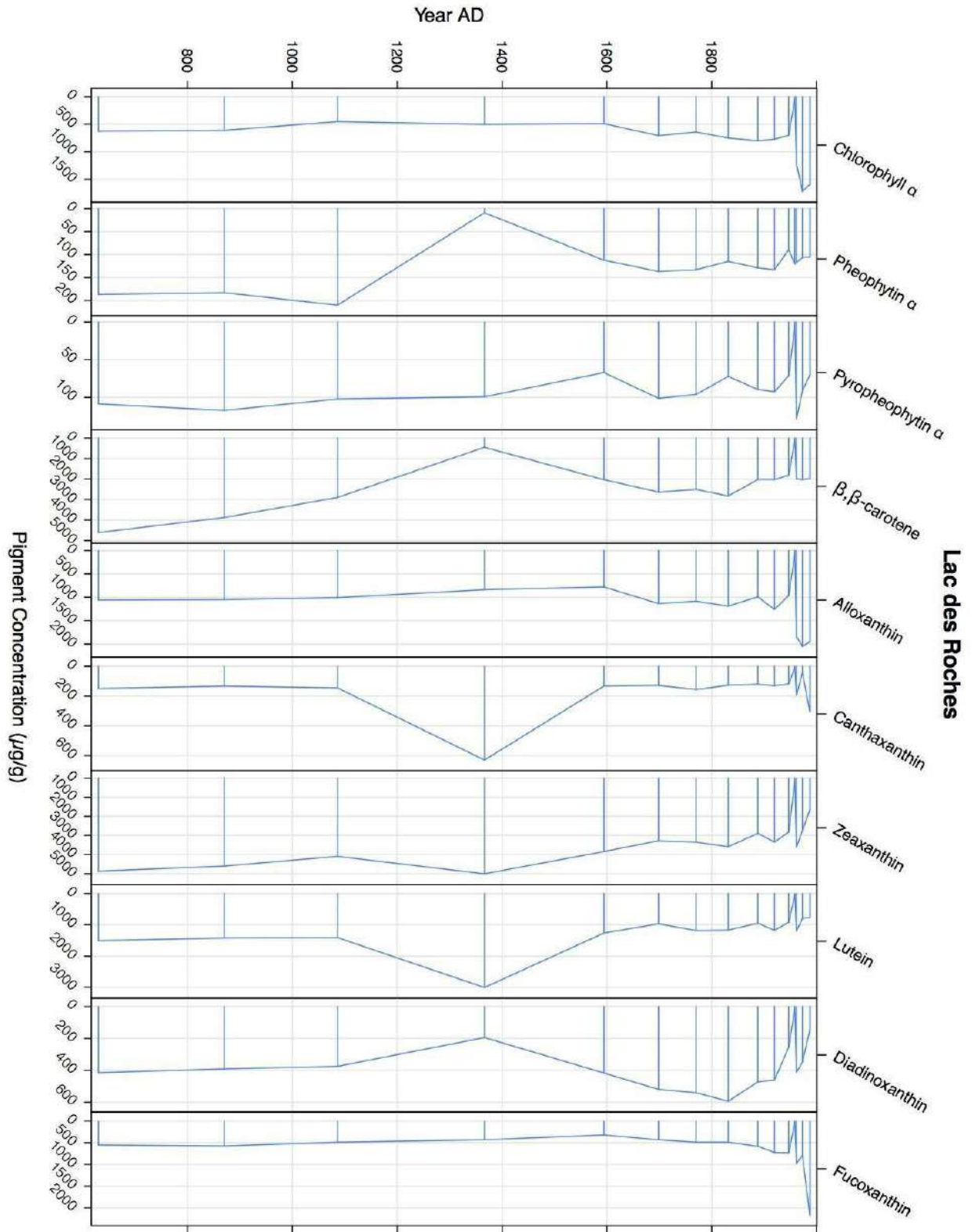


**Figure 6.7** Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Long (mésoligotrophe)

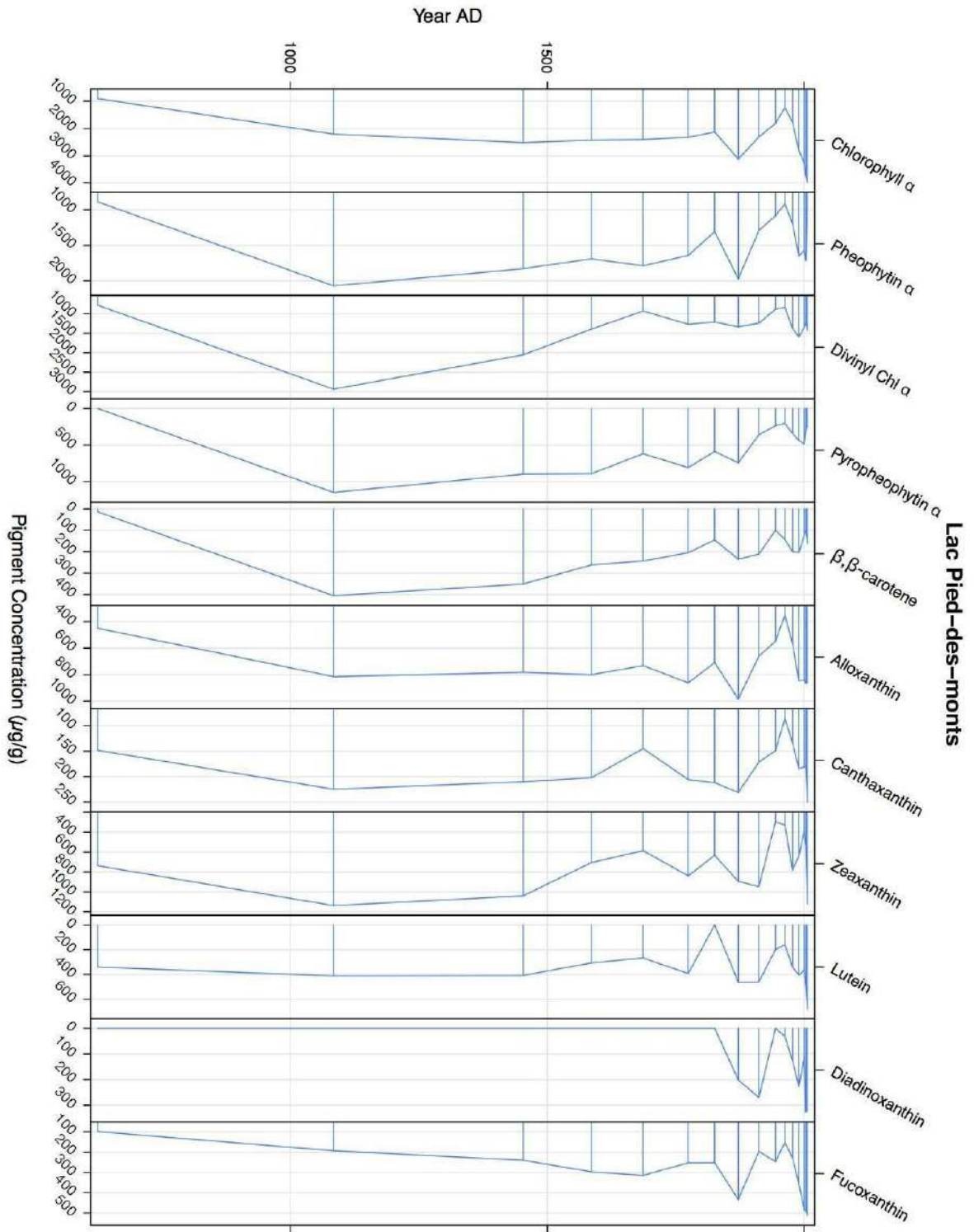




**Figure 6.8** Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Ouareau (oligotrophe)



**Figure 6.9** Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac des Roches (oligotrophe)



**Figure 6.10** Graphique stratigraphique des pigments identifiés du Lac Pied des Monts (oligotrophe)