

TABLE DES MATIERES

<u>TABLE DES MATIERES</u>	7
<u>TABLES DES ILLUSTRATIONS</u>	11
<u>INTRODUCTION</u>	15
I LA MATIERE ORGANIQUE ET LES TRACEURS D'ORIGINE	19
I.1 LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS L'OCÉAN	19
I.1.1 LES DIFFÉRENTES ORIGINES	19
I.1.2 LA PRÉSERVATION DANS LES SÉDIMENTS	21
I.2 LA COMPOSITION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE	22
I.2.1 LES LIPIDES	23
I.2.2 LA NOTION DE BIOMARQUEUR LIPIDIQUE	23
I.3 LES PARAMÈTRES CARACTÉRISANT LE(S) TYPE(S) D'APPORTS	24
I.3.1 LE PARAMÈTRE GLOBAL C/N	24
I.3.2 L'APPROCHE MOLÉCULAIRE : LES BIOMARQUEURS LIPIDIQUES	24
I.4 LE CHOIX DES N-ALCOOLS	29
I.4.1 LES N-ALCOOLS ET LES N-ALCANES	29
I.4.2 LES N-ALCOOLS ET LES STÉROLS	31
II LA ZONE D'ETUDE ET LES APPROCHES MÉTHODOLOGIQUES	35
II.1 LA ZONE D'ÉTUDE	35
II.1.1 LES COURANTS DE SURFACE ET SUBSURFACE	35
II.1.2 LE FLEUVE ZAÏRE	36
II.1.3 LE PANACHE DE SURFACE	38
II.1.4 LE CANYON SOUS-MARIN DU ZAÏRE ET SON ÉVENTAIL	39
II.2 LA STRATÉGIE D'ÉTUDE	42
II.2.1 LA STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE	42
II.2.2 LES PRÉLÈVEMENTS	44

Table des matières

II.3 LE PROTOCOLE D'ANALYSE	45
II.3.1 LA PROCÉDURE D'EXTRACTION	45
II.3.2 LE TRAITEMENT DE L'EXTRAIT LIPIDIQUE : TRANSMÉTHYLATION	47
II.3.3 LA SÉPARATION DES CLASSES DE LIPIDES	47
II.4 LES ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES	48
II.4.1 LA DÉRIVATISATION : SILYLATION	48
II.4.2 L'IDENTIFICATION EN CPG-SM	48
II.4.3 LA QUANTIFICATION EN CPG	48
II.4.4 LES REPRODUCTIBILITÉ, RENDEMENT ET LIMITÉ DE DÉTECTION	49
II.5 LES AUTRES ANALYSES	49
 III LES N-ALCOOLS MARINS ET TERRIGENES : APPORTS ET PROCESSUS DE DÉGRADATION	 51
 III.1 TERRESTRIAL AND MARINE N-ALCOHOL INPUTS AND DEGRADATION PROCESSES RELATING TO A SUDDEN TURBIDITY CURRENT IN THE ZAIRE CANYON	 55
III.1.1 INTRODUCTION	55
III.1.2 REGIONAL SETTINGS AND SAMPLING	57
III.1.3 ANALYTICAL METHODS	59
III.1.4 RESULTS AND DISCUSSION	62
III.1.5 CONCLUSIONS	75
 III.2 DISTRIBUTION OF TERRESTRIAL AND MARINE N-ALCOHOLS IN SURFICIAL SEDIMENTS ALONG THE ZAIRE CANYON (SOUTH-EAST ATLANTIC)	 77
III.2.1 INTRODUCTION	77
III.2.2 STUDY AREA	78
III.2.3 MATERIALS AND METHODS	80
III.2.4 RESULTS	82
III.2.5 DISCUSSION	85
III.2.6 CONCLUSIONS	89
 IV LA VARIABILITÉ SPATIO-TEMPORELLE	 91
 IV.1 VITESSES DE SÉDIMENTATION	 92
 IV.2 LES VARIATIONS TEMPORELLES	 92
IV.2.1 LA STATION LEVÉE	94
IV.2.2 LA STATION PÉLAGIQUE	96
 IV.3 LEVÉE VS. PÉLAGIQUE	 98

IV.4 CONCLUSIONS	99
V LES ANALYSES MULTIVARIÉES	101
V.1 LES MATÉRIELS ET MÉTHODES	101
V.1.1 LES ÉCHANTILLONS	101
V.1.2 LE TRAITEMENT STATISTIQUE	102
V.2 LES BIOMARQUEURS	103
V.2.1 LES <i>N</i> -ALCOOLS	103
V.2.2 LES STÉROLS	104
V.2.3 LES DIOLS ET KÉTOLS	105
V.2.4 LES HYDROXY ACIDES	106
V.3 LES ANALYSES EN COMPOSANTES PRINCIPALES	107
V.3.1 LES <i>N</i> -ALCOOLS, STÉROLS ET DIOLS/KÉTOLS	107
V.3.2 LES <i>N</i> -ALCOOLS ET FAOH	111
V.3.3 LES VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES	112
V.4 CONCLUSIONS	114
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	117
BIBLIOGRAPHIE	123

TABLES DES ILLUSTRATIONS

<p><i>Figure 1 : Diagramme synoptique du programme BIOZAIŘE, et exemples des analyses diverses effectuées lors de la mission BIOZAIŘE 3.</i></p> <p>CHAPITRE I</p> <p><i>Figure I.1: Apports allochtone et autochtone en MO d'après Hedges et Keil (1995) et Hedges et al. (1997). PP = Production primaire.</i></p> <p><i>Figure I.2 : Structure générale des stérols (a) et celle du cholestérol (b).</i></p> <p><i>Figure I.3 : Structures générales des diols (a), kétols (b) et hydroxy acides (c) ($7 \leq x \leq 15$; $8 \leq y \leq 17$; $24 \leq \text{chaîne carbonée} \leq 36$) d'après Versteegh et al. (1997)....</i></p> <p><i>Figure I.4 : Distributions des n-alcanes et n-alcools de l'échantillon (0-0,5 cm) prélevé à la station Levée lors de BZ1. Les concentrations des composés sont exprimées en µg/g de Carbone Organique (CO)</i></p> <p><i>Figure I.5 : Distribution des stérols en fonction de leur nombre de carbone dans le sédiment superficiel des stations Pélagique et Levée (% des stérols totaux indiqué au-dessus de l'histogramme).</i></p> <p>CHAPITRE II</p> <p><i>Figure II.1 : Carte du bassin de l'Angola présentant la circulation des eaux de surface et subsurface, et les régimes de production (Schefuß et al., 2004). EUC=Equatorial Undercurrent; SEC=South Equatorial Current; SECC=South Equatorial Counter Current; SAC=South Atlantic Current; ABF=Angola Benguela Front.</i></p> <p><i>Figure II.2 : Le bassin versant du fleuve Zaïre.</i></p> <p><i>Figure II.3 : Schéma du canyon du Zaïre et son éventail sous-marin d'après Anka et Séranne (2004).</i></p> <p><i>Figure II.4 : Carte de la marge équatoriale ouest africaine présentant la localisation des stations étudiées.....</i></p> <p><i>Figure II.5: Schéma des analyses et du protocole analytique.</i></p> <p>CHAPITRE III.1</p> <p><i>Fig. 1: Map of the Gabon, Congo, Angola margin showing the locations of the Levee and Pelagic stations, and the schematic profile across the channel-levee system around 4000 m water depth.</i></p> <p><i>Fig. 2: Gas chromatograms of the F4 fraction of the extracts of the material from the 400 m Pelagic trap (a) and from the 30 m Turbidite trap (b), showing n-alcohols from C₁₄ to C₃₄ (*) and ω-hydroxy acid from C₂₂ to C₃₀ (♦) (IS= internal standard).</i></p>	<p style="margin-right: 20px;">16</p> <p style="margin-right: 20px;">20</p> <p style="margin-right: 20px;">27</p> <p style="margin-right: 20px;">29</p> <p style="margin-right: 20px;">31</p> <p style="margin-right: 20px;">32</p> <p style="margin-right: 20px;">36</p> <p style="margin-right: 20px;">37</p> <p style="margin-right: 20px;">42</p> <p style="margin-right: 20px;">43</p> <p style="margin-right: 20px;">46</p> <p style="margin-right: 20px;">56</p> <p style="margin-right: 20px;">63</p>
--	---

Table des matières

<i>Fig. 3: n-Alcohol distributions (µg/g of TOC) throughout the various samples.</i>	64
<i>Fig. 4 : <C₂₀ and >C₂₂ n-alcohol concentrations (µg/g of TOC) throughout the samples.</i>	68
CHAPITRE III.2	
<i>Fig. 1: Map of the Congo-Angola margin showing the geographical position of the sampling stations.</i>	80
<i>Fig. 2: Distribution of the n-alcohols (µg/g) in the surficial sediment at the Middle station.</i>	85
<i>Fig. 3: n-alcohol composition (marine <C₂₀ vs. terrigenous >C₂₂) in the surficial sediment samples throughout the stations.</i>	86
CHAPITRE IV	
<i>Figure IV.1: Profils de Carbone Organique (C_{org}) mesurés sur des carottes de sédiment prélevées aux stations Pélagique et Levée lors de BZ1 et BZ2 d'après les données fournies par Alexis Khripounoff.</i>	93
<i>Figure IV.2: Concentrations des n-alcools <C₂₀ et >C₂₂ (µg/g) dans le sédiment superficiel, et rapport des n-alcools <C₂₀/>C₂₂ aux cours des 3 missions de BIOZAÏRE à la station Levée.</i>	94
<i>Figure IV.3: Concentrations des n-alcools <C₂₀ et >C₂₂ (µg/g) et rapport des n-alcools <C₂₀/>C₂₂ dans les pièges à particules situés 400 m au-dessus du fond aux stations Pélagique et Levée.</i>	95
<i>Figure IV.4 : Concentrations des n-alcools <C₂₀ et >C₂₂ (µg/g) dans le sédiment superficiel, et rapport des n-alcools <C₂₀/>C₂₂ aux cours des 3 missions de BIOZAÏRE à la station Pélagique.</i>	97
CHAPITRE V	
<i>Figure V.1: Projections des variables alcools, stérols, et diols/kétols sur les 2 axes principaux F1 et F2.</i>	108
<i>Figure V.2 : Contributions positives ou négatives de chacune des variables suivant les 2 premiers axes principaux F1 et F2 de l'ACP.</i>	109
<i>Figure V.3 : Projections des variables alcools et hydroxy acides sur les 2 axes principaux F1 et F2.</i>	112
<i>Figure V.4 : Projection des individus (sites) suivant les 2 axes principaux F1 et F2.</i>	113

CHAPITRE II	
<i>Tableau II.1 : Récapitulatif des sites étudiés lors des différentes campagnes, de leurs coordonnées, et des niveaux sédimentaires analysés.</i>	44
<i>Tableau II.2 : Récapitulatif des échantillons de pièges à particules analysés : leur site, date de prélèvement, profondeur (m au dessus du fond), et le nom utilisé.</i>	45
<i>Tableau II.3: Eluants pour la séparation des différentes classes de lipides.</i>	47
CHAPITRE III.1	
<i>Table 1: Concentrations (µg/g of dry sediment) of n-alcohols in the studied sediment traps and surface sediments (nC₂₁OH is the internal standard; - stands for not detected).</i>	60
<i>Table 2: Matrix of correlation coefficients between single n-alcohols in sediment traps and surface sediments.</i>	66
CHAPITRE III.2	
<i>Table 1: Concentrations (µg/g) of n-alcohols in the surficial sediment throughout the stations.</i>	84
CHAPITRE IV	
<i>Tableau IV.1: Carbone Organique (C_{org}) et concentrations (µg/g) des n-alcools dans les sédiments superficiels des stations Levée et Pélagique prélevés au cours des 3 campagnes BIOZAÏRE. nC₂₁OH est le standard interne.</i>	100
CHAPITRE V	
<i>Tableau V.1 : Contribution des classes de biomarqueurs au sein des échantillons (% des composés identifiés).</i>	103
<i>Tableau V.2 : Concentrations totales en stérols (µg/g) et les contributions relatives en fonction de leur nombre de C (% des stérols totaux).</i>	105
<i>Tableau V.3 : Concentrations des diols et kétols (µg/g ; - = non détecté)</i>	106
<i>Tableau V.4 : Concentrations totales en hydroxy acides (µg/g) et les contributions des différentes classes (% des FAOH totaux).</i>	107
<i>Tableau V.5 : Dénomination des stations et du code utilisé pour l'ACP, et les rapports ($\Sigma C_{14}-C_{20}$)/($\Sigma C_{22}-C_{35}$).</i>	113

Table des matières

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années, la vision du domaine océanique profond est passée d'un milieu pauvre et uniforme à un milieu varié et complexe. Au pied de la marge continentale ouest africaine (Gabon, Congo, Angola), deux types d'écosystèmes benthiques coexistent. Le premier est fondé sur les apports en matériel détritique depuis la colonne d'eau (écosystème détritique), l'autre est lié aux émissions de fluides froids riches en méthane et sulfures (écosystème chimiosynthétique). Dans le premier, les organismes dépendent des apports en matière organique (MO) depuis la colonne d'eau, alors que dans le second, les espèces vivent en symbiose avec des bactéries chimioautotrophes. Le cadre de ce second écosystème et l'existence d'un lien avec le système détritique n'ont pas été abordés dans ce travail de recherche.

Si en océan ouvert, les écosystèmes profonds dépendent majoritairement des apports en MO d'origine photosynthétique depuis la couche euphotique, l'écosystème à base détritique de la marge ouest africaine reçoit des apports en MO d'origines diverses. A la production primaire de surface viennent s'ajouter les apports continentaux par l'atmosphère (négligeables ; c.f. Chapitre I) et par les fleuves, principalement le Zaïre. Ces apports fluviaux sont transférés vers le milieu profond par différents processus : 1) le panache de surface, 2) les glissements de sédiments sur la pente continentale ou 3) les canyons sous-marins canalisant des courants de turbidité de très forte énergie. Ces apports en matière nutritive conditionnent le développement des organismes benthiques, qui sont à leur tour responsables du recyclage d'une partie du carbone dans les sédiments superficiels et influencent la diagenèse en facilitant les échanges chimiques d'oxydants par la bioturbation. Ces différents types d'apports ont été peu étudiés et évalués dans la zone.

Le projet BIOZAÏRE est un programme pluridisciplinaire à dominantes biologique et chimique développé par IFREMER, Direction des Recherches Océaniques, Département Environnement Profond (DRO/EP) en partenariat avec TOTAL (<http://www.ifremer.fr/droep/> ; Figure 1). La collaboration scientifique et technique entre IFREMER et TOTAL a été initiée dans le cadre du projet ZAÏANGO d'étude du système turbiditique du Zaïre. Les compagnies pétrolières, développant leurs activités au large, se sont intéressées plus précisément aux processus de transport et de sédimentation pour améliorer leurs modèles de réservoirs (Babonneau *et al.*, 2002). Avant les nombreuses campagnes

Introduction

océanographiques ZAÏANGO, la connaissance de la marge ouest africaine et du système turbiditique du Zaïre était limitée à la partie supérieure de l'éventail (Droz *et al.*, 1996). Le projet BIOZAÏRE s'est appuyé sur les données géologiques acquises dans cette zone lors de campagnes précédentes (Droz *et al.*, 1996; Savoye *et al.*, 2000; Babonneau *et al.*, 2002).

Le programme BIOZAÏRE

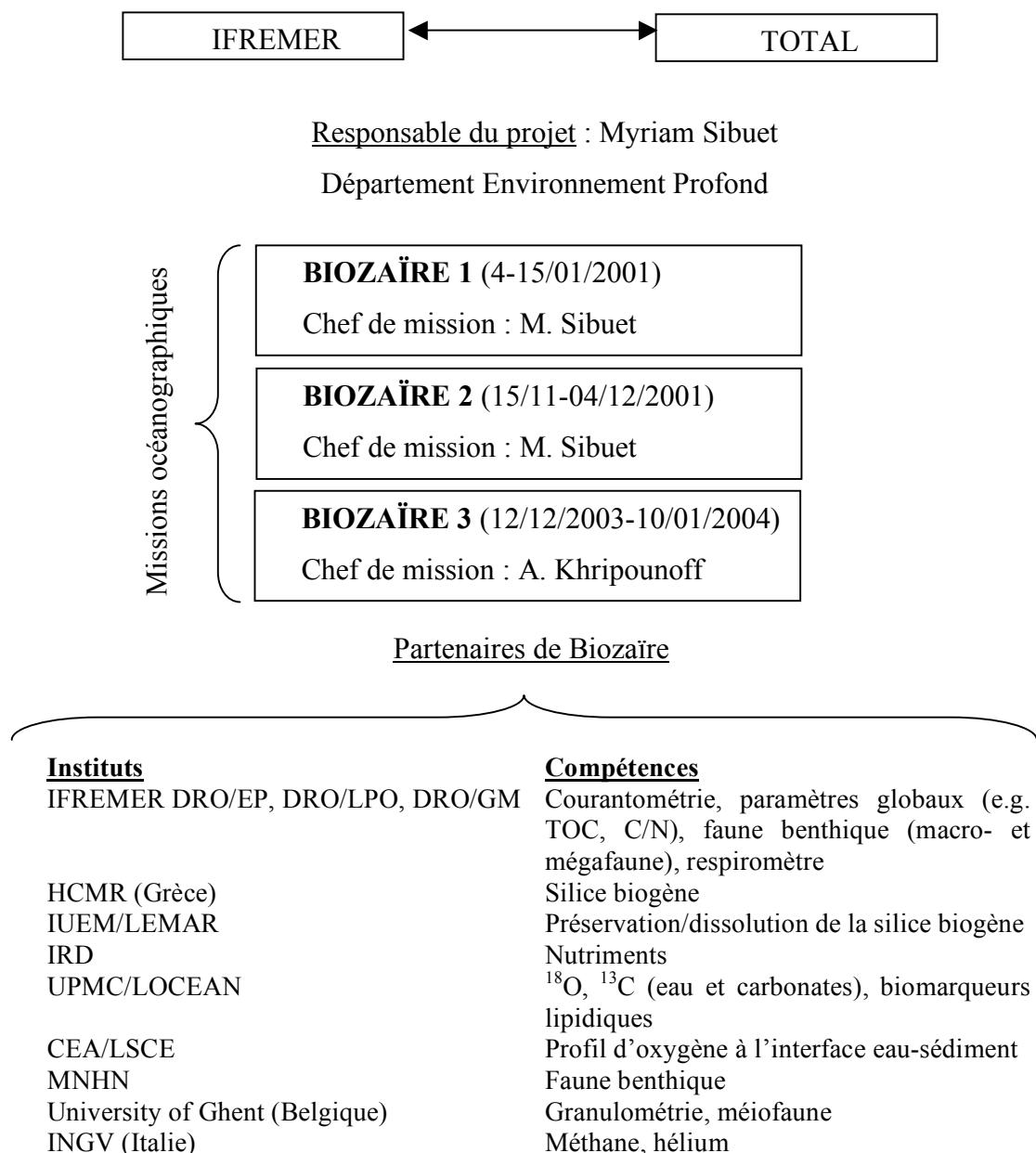


Figure 1 : Diagramme synoptique du programme BIOZAÏRE, et exemples des analyses diverses effectuées lors de la mission BIOZAÏRE 3.

Le projet porte sur l'étude des écosystèmes benthiques de la marge ouest africaine en relation avec leur environnement sédimentaire. En effet, une fraction significative de la MO dans la zone est présumée dériver des apports véhiculés par le fleuve Zaïre. L'objectif primordial est d'éclairer le lien, s'il existe, entre la nature, l'importance et la variabilité des différentes sources d'énergie, et les communautés benthiques rencontrées sur la marge équatoriale africaine. Le but est d'identifier l'origine de la MO et de déterminer l'intensité des différents apports de matière, leurs modes de transport, ainsi que leurs variabilités spatiale et temporelle. En termes d'écologie, il consiste à caractériser les différents écosystèmes benthiques (méio-, macro- et mégafaune), leur structure et leur fonctionnement (composition, densité, réseau trophique). Les questions auxquelles le programme souhaite répondre sont : Quel est le rôle des courants de turbidité dans le transfert de matériel terrigène ? Quelles sont leurs périodicités ? Quel est l'impact des courants de turbidité sur les communautés benthiques ? Une autre question concerne le lien possible entre les 2 types d'écosystèmes benthiques rencontrés au pied de la marge : sont-ils liés ou isolés ? Une particularité supplémentaire de cette zone est le minimum d' O_2 observé le long de la marge africaine à ~4000 m (van Bennekom and Berger, 1984; Braga *et al.*, 2004). Ce minimum, associé à un enrichissement en nutriments (silicate et nitrate), est-il lié aux apports de particules par le panache ou/et les courants de turbidité, et à leur dégradation ?

Ce travail de thèse, inscrit dans le cadre du programme BIOZAÏRE, a consisté à étudier la MO, en se focalisant sur la caractérisation des marqueurs moléculaires (biomarqueurs lipidiques). Il a visé à :

- 1) Identifier les différentes origines de MO (marine et terrigène), déterminer leurs contributions et les apports au sédiment.
- 2) Evaluer les processus de dispersion et de transport du carbone organique terrigène issu des apports fluviaux, et l'étendue de l'influence des apports par le chenal sous-marin du Zaïre
- 3) Etudier les variations spatiales d'accumulation dans les sédiments le long du canyon sous-marin du Zaïre et la zone adjacente, ainsi que les variations temporelles des apports au sédiment, à l'aide des 3 campagnes organisées dans la zone entre 2001 et 2004.
- 4) En dernier lieu évaluer et comparer différents biomarqueurs comme marqueurs spécifiques des apports marin ou terrigène.

Introduction

Ma collaboration au programme BIOZAÏRE a aussi été l'occasion de travailler avec des scientifiques d'horizons variés. Elle m'a permis de participer à la troisième mission (BIOZAÏRE 3), depuis l'élaboration de la stratégie d'échantillonnage et la préparation du matériel, jusqu'au retour des prélèvements, et au choix des échantillons à analyser.

Ainsi, après avoir développé l'approche par les biomarqueurs lipidiques pour discriminer les différentes composantes de la MO (Chapitre I), décrit la zone d'étude et les méthodologies utilisées (Chapitre II), les résultats s'articulent autour de 3 chapitres.

Le chapitre III réunit 2 articles ayant trait à la composition du matériel dans l'éventail sous-marin du Zaïre. Le premier article s'intitule « Terrestrial and marine *n*-alcohol inputs and degradation processes relating to a sudden turbidity current in the Zaire canyon ». Il a été et accepté pour publication dans *Organic Geochemistry* 2006 (*Organic Geochemistry* 37 : 1170-1184). Il est axé sur un événement turbiditique enregistré en 2001. Le second article intitulé « Distribution of terrestrial and marine *n*-alcohols in surficial sediments along the Zaire submarine canyon (South-East Atlantic) » est également soumis à *Organic Geochemistry*. Il a trait à la dispersion et à l'accumulation de la MO marine et terrigène dans le chenal.

Le chapitre IV porte sur l'étude des variations spatio-temporelles des apports en biomarqueurs marins et terrigènes.

Enfin, le chapitre V prend en compte tous les biomarqueurs lipidiques analysés, et confronte les messages d'origine des différents biomarqueurs à l'aide d'analyses en composantes principales.

I LA MATIERE ORGANIQUE ET LES TRACEURS D'ORIGINE

I.1 La matière organique dans l'océan

Les sédiments océaniques constituent le réservoir de carbone le plus important sur Terre, dont un cinquième se trouve sous forme de carbone organique (C_{org}) (Hedges and Keil, 1995). Bien que nettement moins important que les réservoirs « Carbone Inorganique Dissous » (CID) et « Carbone Organique Dissous » (COD) de l'océan, le « Carbone Organique Particulaire » (COP) a un rôle primordial dans les processus de sédimentation. Les sédiments océaniques sont le lieu d'enfouissement ultime de la matière organique (MO). Ils contiennent 500.000 Giga tonnes de C_{org} (Saliot, 1994) dont environ 700 Gt de C_{org} dans le premier mètre (Hedges *et al.*, 1997). Ce matériel, à l'origine de nos ressources énergétiques actuelles, est le centre d'intérêts économique et scientifique. Cet intérêt scientifique s'est accru compte tenu de l'importance d'une meilleure compréhension des processus gouvernant le climat sur des échelles géologiques, donc de l'origine de la MO sédimentaire enfouie et des processus régissant son transport et sa préservation.

I.1.1 Les différentes origines

La MO présente dans l'environnement océanique peut avoir des sources diverses. Sur les marges continentales, les origines de ces apports sont particulièrement complexes : MO autochtone et allochtone (Figure I.1). Ces différentes composantes se retrouvent superposées et leurs contributions sont difficiles à évaluer. De plus, ces composantes sont soumises à des processus physiques, chimiques et biologiques régissant leur transport et leur altération, qui peuvent être différents selon leur origine.

La composante autochtone

La MO autochtone (i.e. formée sur place) est issue de la production primaire phytoplanctonique (50 Gt C/an ; Hedges et Keil, 1995) dans la couche euphotique (50-100 premiers mètres de la colonne d'eau), du broutage du zooplancton ainsi que de l'activité bactérienne dans la colonne d'eau et le sédiment.

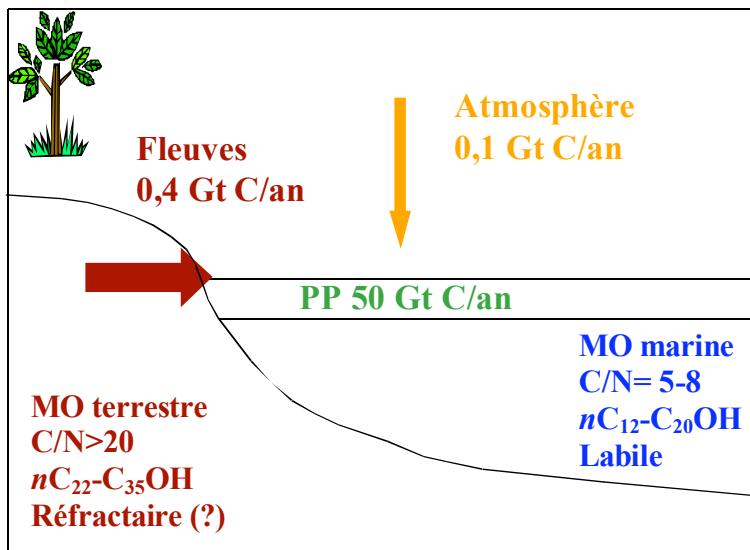


Figure I.1: Apports allochtone et autochtone en MO d'après Hedges et Keil (1995) et Hedges et al. (1997). PP = Production primaire.

La production primaire phytoplanctonique compose principalement la MO autochtone. La croissance de cette biomasse phytoplanctonique est déterminée par de nombreux paramètres, dont essentiellement l'ensoleillement, la turbulence, la température de l'eau, les apports en nutriments (nitrate, phosphate et silicate) et en métaux traces (e.g. Fe, Zn). Ces éléments en déterminent aussi sa diversité spécifique : diatomées, coccolithophoridés, flagellés etc.

L'essentiel de la production primaire phytoplanctonique est consommé dans un premier temps dans la colonne d'eau, principalement dans la zone euphotique, par les organismes hétérotrophes, zooplancton et protozoaires (production secondaire). Cette dégradation relâche des nutriments. Seulement 20% de la production primaire nette sont exportés depuis la couche euphotique, échappant à ce recyclage sous forme de pelotes fécales, et d'agrégats divers accrétant de la MO dissoute (Hedges and Keil, 1995).

Les processus de la boucle microbienne, venant s'ajouter au réseau trophique classique, jouent un rôle important. Les bactéries sont présentes tant dans la colonne d'eau que dans le sédiment. Les bactéries hétérotrophes tirent aussi leur énergie de l'oxydation de la MO. Elles peuvent représenter une part importante de la biomasse planctonique totale. De 10-30% dans les systèmes sans apports extérieurs en MO, la biomasse bactérienne peut atteindre des valeurs du même ordre de grandeur que celle des producteurs primaires.

La composante allochtone

La MO allochtone (i.e. non formée sur place) est apportée par les fleuves et les dépôts atmosphériques (0,4 et 0,1 Gt C/an, respectivement ; Hedges *et al.*, 1997). Ce matériel peut être d'origine naturelle ou anthropique. La composante anthropique ne sera pas abordée ici, car probablement négligeable compte tenu du faible développement agricole et industriel dans le bassin versant du fleuve Zaïre. La majorité des apports allochtones naturels en MO a pour source les végétaux supérieurs et les substances issues du lessivage des sols (Hedges *et al.*, 1997). Cette MO commence à être dégradée bien avant d'atteindre l'océan. La composante allochtone du phytoplancton produit dans les eaux douces est en général faible, sauf dans les cas où la turbidité des eaux est faible. Le panache des eaux douces des grands fleuves tels que le Zaïre et de leurs substances en suspension est rendu visible par les images satellitaires (mesure de turbidité, indicatrice de substances dissoutes colorées ou de particules). La MO planctonique, en plus d'être faible, est fortement labile, au contraire de la MO des plantes continentales. Aussi sa contribution est-elle négligeable.

Meybeck et Ragu (1996) ont synthétisé de très nombreuses données sur les différents apports de 545 fleuves à travers le monde (débit, charges dissoute et particulaire, nutriments dissous et particulaire, ainsi que les COD et COP, et quelques ions majeurs). Les fleuves enrichissent le milieu aquatique en nutriments. De nombreuses autres substances et particules sont aussi charriées, qui ont un rôle sur la transmission de la lumière par exemple. Ces divers facteurs influencent la production phytoplanctonique.

Les estimations des apports par l'atmosphère sont fondées sur quelques données éparses (Saliot, 1994); ces apports sont difficiles à quantifier, et restent pauvres en C_{org} (Ridame and Guieu, 2002). Romankevich (1984) estimait que le flux éolien est inférieur à 0,1 Gt C/an. Si ces dépôts peuvent être importants en océan ouvert, ils sont relativement faibles dans le domaine côtier, influencé par les apports fluviaux (Hedges *et al.*, 1997).

I.1.2 La préservation dans les sédiments

La MO arrivée à l'interface sédimentaire est dégradée par la faune benthique (macro- et méiofaune), ainsi que par les microorganismes bactériens. Cette activité est particulièrement intense dans les premiers centimètres du sédiment. Seul 1%, ou moins en océan ouvert, de la MO produite en surface se dépose au fond de l'océan et est enfouie dans les sédiments. La diagenèse précoce est définie comme l'ensemble des processus biologiques, chimiques et physiques qui transforment les particules au cours de leur enfouissement dans les couches

supérieures du sédiment. Les processus de dégradation sont essentiellement dus à l'activité des microorganismes aérobies et anaérobies. Ces organismes utilisent l'énergie d'oxydation et incorporent certaines molécules pour construire leur propre biomasse. La diagenèse affecte différemment les composés organiques en fonction de leur structure (e.g. longueur de chaîne carbonée, ramification, degré d'insaturation), de leur polarité (e.g. classe de lipides), i.e. en fonction de leur origine. L'environnement sédimentaire influence aussi la dégradation : présence ou non d'oxygène (le principal accepteur d'électron utilisé lors de la dégradation), présence d'organismes benthiques qui remanient le sédiment (bioturbation). Il semble que la nature de la MO atteignant le sédiment influence à son tour la faune benthique (Dauwe *et al.*, 1998). La réactivité de la MO est un facteur déterminant l'activité microbienne dans les sédiments marins, d'où la nécessité de déterminer les sources de la MO sédimentaire, leurs contributions relatives, ainsi que leur réactivité. Cependant, la combinaison des différents types d'apports et des processus de dégradation rend difficile l'évaluation des quantités et qualités des différentes contributions.

Déjà dégradée, la MO continentale devrait être relativement réfractaire à la dégradation. De plus, les sédiments côtiers sont régulièrement remis en suspension, et donc le matériel y est relativement dégradé, i.e. âgé. Pourtant, il semblerait que la MO continentale soit intensément reminéralisée dans la colonne d'eau et les sédiments superficiels du plateau continental (Hedges and Keil, 1995; Hedges *et al.*, 1997). Aussi, le rôle de la MO terrigène et son devenir dans l'océan sont encore un sujet actuel de débat. Benner (2004), reprenant Hedges *et al.* (1997), souligne la nécessité de mieux appréhender « What happens to terrestrial organic matter in the ocean ? » : nature, abondance, processus de transport, réactivité et reminéralisation...

I.2 La composition de la matière organique

Les principaux groupes de composés organiques sont les protéines, les glucides (ou hydrates de carbone) et les lipides. Les lipides représentent en moyenne 2% de la MO totale des plantes supérieures, 11% chez le phytoplancton et 20% chez les bactéries. Les lipides sont associés à différentes fonctions physiologiques (e.g. réserve, structure, reproduction). Bien que minoritaires par rapport aux 2 autres classes, les lipides sont ubiquistes et présentent des structures moléculaires variées. Leur autre particularité est d'être relativement stables, ce qui leur permet de conserver l'empreinte de leur origine.

I.2.1 Les lipides

Les lipides sont définissables comme des substances organiques insolubles dans l'eau et extractibles par des solvants organiques tels que le dichlorométhane (CH_2Cl_2), l'hexane (C_6H_{14}) etc. Parmi les lipides on trouve : les triglycérides, les cires, les phospholipides, les alcools, les stérols et les pigments chlorophylliens, les caroténoïdes, les cétones et les hydrocarbures (Saliot, 1994).

I.2.2 La notion de biomarqueur lipidique

Un biomarqueur, ou marqueur biologique, est un composé traceur d'une origine biologique précise, ou d'un processus environnemental (biologique, chimique ou physique). Un traceur doit donc être suffisamment stable pour être observable dans l'environnement : depuis quelques jours pour l'étude des processus d'échange air/mer, quelques années pour les sédiments récents, voire des échelles géologiques pour des sédiments profonds très anciens. Les organismes vivants, en fonction de leur place dans les règnes végétal et animal et de leur sous-groupe, synthétisent des composés spécifiques. Il est ainsi possible d'estimer les différentes contributions : e.g. les végétaux supérieurs, les diatomées, les dinoflagellés, les cyanobactéries etc. D'où l'intérêt porté par les biogéochimistes aux lipides. Cependant, tous les biomarqueurs lipidiques ne sont pas spécifiques d'une source, e.g les stérols (Volkman, 1986). Aussi leur utilisation nécessite beaucoup de précaution.

Par la suite, seuls les biomarqueurs lipidiques à la base de notre étude seront développés : les alcools linéaires principalement, mais aussi les alcools ramifiés, et les stérols, les hydroxy acides, les diols et les oxo-alcools (plus couramment appelés kétols, dénomination utilisée dans le présent manuscrit).

I.3 Les paramètres caractérisant le(s) type(s) d'apports

I.3.1 Le paramètre global C/N

Le rapport C/N est défini comme le rapport du C_{org} et de l'azote total de la MO. La MO des tissus des plantes supérieures est riche en lignine, tannins, hemicellulose, cellulose, cutine. Riche en molécules elles-mêmes riches en C par rapport à l'N, la MO des végétaux terrestres se caractérise par de forts rapports C/N, de l'ordre de 20-500 (Romankevich, 1990; Meyers, 1994; Hedges *et al.*, 1997). Le phytoplancton récemment produit présente des valeurs de C/N proches du rapport de Redfield (106:16=6,6) comprises entre 5 et 8. Des valeurs entre 4 et 10 ont aussi été rapportées pour le phytoplancton (Meyers, 1994). Les valeurs les plus basses (<5) sont rencontrées dans des sédiments pauvres en C_{org} (C_{org}<0,3%) où la majorité de l'azote est sous forme inorganique. De faibles valeurs peuvent aussi indiquer une contribution du phytoplancton d'eau douce (Garcette-Lepecq *et al.*, 2000).

Lors de la diagenèse précoce, la plus forte labilité des composés azotés, comme les protéines, conduit généralement à une augmentation du rapport C/N. Ce processus peut alors induire des erreurs d'interprétation et limite son utilisation, particulièrement dans les milieux côtiers à apports mixtes en MO (marine et terrigène), où le mélange des signatures peut être confondu avec la dégradation du signal marin. De plus, cette méthode ne permet pas d'accéder à des informations plus spécifiques sur la MO.

En plus d'une signature globale distincte, les plantes supérieures produisent des lipides uniques et caractéristiques (Hedges *et al.*, 1997), qui peuvent être utilisés comme marqueurs d'origine. Hedges *et al.* 1997 soulignent la nécessité de combiner les approches globale et moléculaire, afin de tirer partie des avantages offerts par chacune.

I.3.2 L'approche moléculaire : les biomarqueurs lipidiques

De nombreux proxies moléculaires existent pour tracer la MO terrestre (e.g. *n*-alcanes à longue chaîne à nombre impair de C, acides gras linéaires à longue chaîne à nombre pair de C, phénols dérivés de la lignine). Afin de répondre à nos objectifs, développés dans le chapitre précédent, notre choix de biomarqueurs lipidiques s'est initialement porté sur les composés à fonction hydroxyle (-OH), appelés alcools. Les alcools sont constitués d'un squelette carboné avec une ou plusieurs fonctions -OH. Il est possible de distinguer des alcools linéaires et ramifiés, des stérols, des hydroxy acides, des diols et kétols. Cela nous permet ainsi de

pouvoir identifier les sources (marine et terrigène), de préciser certains types d'espèces phytoplanctoniques et de bactéries. Finalement, nos études se sont focalisées sur les alcools linéaires (appelés *n*-alcools) dont les origines sont plus clairement établies et dont l'étude nous permet de répondre à notre problématique d'étude des contributions marine et terrigène. Enfin, nous avons aussi cherché à comparer les *n*-alcools avec les autres biomarqueurs afin dans un premier temps de justifier notre choix, et d'interpréter les origines des autres marqueurs (chapitre V).

1.3.2.1 Les alcools

Les *n*-alcools (alcan-1-ol) sont présents chez de très nombreux organismes sous forme libre ou sous forme estérifiée à des acides gras, constituant les cires (esters à longue chaîne carbonée). Ils sont produits par les plantes supérieures (cires cuticulaires) et le zooplancton, ainsi que par les algues (Fukushima and Ishiwatari, 1984). Les cires sont relativement stables vis à vis des attaques biologiques et chimiques. La longueur de la chaîne carbonée de ces cires est de moins de 44 atomes de C chez le zooplancton marin. Aussi les alcools dérivés ont au plus 22 à 24 atomes de C. Par contre chez les plantes continentales, les cires cuticulaires peuvent contenir jusqu'à 52 atomes de C, aussi les alcools les composant sont riches en composés saturés à plus de 22 atomes de C. De plus, tous ces alcools montrent une très nette prédominance des composés à nombre pair d'atomes de C sur les alcools à nombre impair. Aussi, l'étude de la distribution des *n*-alcools en fonction de la longueur de chaîne peut-elle indiquer les sources du matériel étudié.

Une distribution bimodale indique des apports mixtes, marin et terrigène. Les *n*-alcools de 14 à 20 atomes de C ($<C_{20}$), à nombre pair d'atomes de C, sont synthétisés par les organismes planctoniques, marins ou d'eau douce. Brièvement, dans la zone d'étude, au large de l'estuaire du Zaïre, il est probable que la contribution majeure aux *n*-alcools $<C_{20}$ soit due aux organismes marins. En effet, la production primaire dans les eaux du Zaïre est relativement faible et le matériel planctonique est labile, donc dégradé avant son arrivée dans les sédiments océaniques. Aussi ces alcools $<C_{20}$ peuvent être considérés comme reflétant la contribution autochtone marine. Les *n*-alcools de 22 à 35 atomes de C ($>C_{22}$), à nombre pair d'atomes de C, sont usuellement utilisés comme indicateurs des apports de plantes supérieures (allochtone). Ils sont aussi synthétisés par les cyanobactéries et des eustigmatophycées d'eau douce (Volkman *et al.*, 1998). Cependant, à notre connaissance aucune étude ne mentionne la présence d'eustigmatophycées comme espèce prédominante dans le fleuve Zaïre, ni de cyanobactéries dans notre zone d'étude.

I.3.2.2 Les stérols

Les stérols sont des alcools cycliques (triterpènes tétracycliques). Ils portent leur fonction - OH en position 3, une chaîne latérale en position 17, et des insaturations sur le cycle et la chaîne latérale. Ils présentent une grande variété de structures : différents substituants peuvent venir se greffer (Figure I.2). Ces composés se conservent mieux que les alcools linéaires dans les sédiments grâce à leur squelette carboné cyclique possédant entre 27 à 30 atomes de C.

S'ils ont été utilisés avec succès dans de nombreuses études comme traceurs d'apports de plantes supérieures, de zooplancton, ou de certaines espèces phytoplanctoniques (diatomées, dinoflagellés), leurs origines ont été remises en question. En effet, les stérols majoritaires des plantes supérieures, le 24α -éthylcholest-5-ène-3 β -ol (C $29\Delta 5$; sitostérol), 24α -éthylcholesta-5,22(E)-diène-3 β -ol (C $29\Delta 5,22$; stigmastérol), 24α -méthylcholest-5-ène-3 β -ol (C $28\Delta 5$; campestérol), peuvent aussi être synthétisés par les algues, comme certaines diatomées, haptophycées, prymnésiophycées, ou cyanobactéries (Volkman, 1986). Aussi l'utilisation de ces stérols comme marqueurs d'origine terrigène de la MO nécessite beaucoup de précaution.

Les organismes aquatiques synthétisent un mélange plus complexe de stérols. Le cholesta-5,22(E)-diène-3 β -ol (C $27\Delta 5,22$), longtemps considéré comme indicateur des diatomées a été remis en question par Volkman en 1986.

Le cholest-5-ène-3 β -ol (C $27\Delta 5$; cholestérol) est usuellement considéré comme un marqueur du plancton. Il peut constituer 90% des stérols du zooplancton. Les apports phytoplanctoniques sont en général minoritaires. Cependant, il est aussi synthétisé par certaines algues comme les prymnésiophycées (Volkman, 1986), et peut même être prédominant chez les eustigmatophycées marines du genre *Nannochloropsis* (Volkman *et al.*, 1998).

Le 24α -méthylcholesta-5,22(E)-diène-3 β -ol (C $28\Delta 5,22$; brassicasterol) est un composé majoritaire des diatomées (80-90% des stérols totaux ; Volkman, 1986). Cependant, il peut aussi dériver des cyanobactéries ou des prymnésiophycées dont, notamment, *Emiliania huxleyi*.

Le $4\alpha,23,24$ -trimethylcholest-22(E)-ène-3 β -ol (C 30 stérol ; dinostérol) est un stérol typiquement associé aux dinoflagellés, qui peut aussi être synthétisé par les diatomées et les prymnésiophycées (Volkman *et al.*, 1998).

Les stérols existent sous une forme réduite, les stanols. Ces derniers peuvent aussi avoir différentes origines. Ce sont en effet des composants des végétaux terrestres comme du

phytoplancton (dinoflagellés majoritairement, mais aussi diatomées et raphidophycées ; Volkman *et al.* 1998). Ils peuvent aussi provenir de la réduction de l'insaturation : soit en milieu réducteur, soit par hydrogénéation de la double liaison par des bactéries.

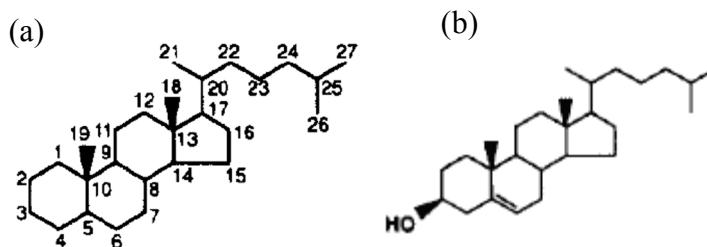


Figure I.2 : Structure générale des stérols (a) et celle du cholestérol (b).

I.3.2.3 Les diols et kétols

Des diols (alcan-1,15-diols) et kétols (alcan-15-one-1-ol) à longues chaînes carbonées (Figure I.3), ont été identifiés pour la première fois dans l'Unité I (0-3 ka) et l'Unité II (3-7 ka) des sédiments de la Mer Noire. Depuis, de nouveaux isomères, de différentes longueurs de chaîne, ont été rapportés dans des environnements sédimentaires variés, lacustres et marins. Cependant, leur origine et leur signification environnementale restent à éclaircir (Versteegh *et al.*, 1997). Des diols, de 30 à 32 atomes de C, ont été détectés chez les algues eustigmatophycées marines du genre *Nannochloropsis* (Versteegh *et al.*, 1997), mais aussi chez celles d'eau douce (Volkman *et al.*, 1999).

Les kétols semblaient dériver de l'oxydation des diols, mais l'étude de la distribution de leurs isomères et de leurs longueurs de chaîne permet à Versteegh *et al.* (1997) de supposer que ces 2 groupes de composés sont diagénétiquement indépendants.

Versteegh *et al.* (1999), trouvant un maximum de contribution en kétols dans la région du panache de surface de Zaïre, émettent l'hypothèse que ce maximum serait lié au gradient de salinité. Les auteurs soulignent néanmoins la nécessité d'étudier l'influence de la salinité avant d'espérer, peut-être, pouvoir utiliser la composition diols/kétols comme proxy pour des études de paléoreconstruction.

I.3.2.4 Les hydroxy acides

Les hydroxy acides (FAOH) sont des acides gras hydroxylés (Figure I.3). Quatre familles sont distinguées :

- α -FAOH si la fonction $-OH$ est située en position 2 par rapport à la fonction carboxyle ($-CO_2H$),
- β si elle se trouve en position 3
- ω si elle se trouve à l'extrémité opposée de la fonction CO_2H
- $\omega-1$ si elle se trouve 1 carbone avant l'extrémité opposée de la fonction CO_2H

Comme le soulignent Volkman *et al.* (1998) ces marqueurs ont reçu peu d'attention de la part des géochimistes organiciens. Les α - et β -FAOH peuvent dériver de l'oxydation microbienne des acides carboxyliques. Ils présentent alors entre 10 et 20 atomes de C avec le C_{14} prédominant. La voie d'oxydation β est plus courante que la voie α (Volkman *et al.* (1998) pour revue). La voie d'oxydation ω des acides gras est aussi possible et conduit à la formation des ω -FAOH.

De multiples organismes sources de FAOH ont été mis en évidence. Les α - et β -FAOH à courte chaîne carbonée (C_{12} - C_{18}) sont des composés des biopolymères de structure de nombreux micro-organismes dont les bactéries. Les β -FAOH ont souvent été utilisés comme indicateurs d'apports bactériens au sédiment (e.g. Mendoza *et al.* (1987) ; Fukushima *et al.* (1992a) ; Fukushima *et al.* (1992b)). Ils existent sous forme amide dans les polysaccharides liés des parois cellulaires des bactéries Gram négatives, dont les bactéries sulfato-réductrices (Wakeham, 1999). Des α -FAOH (C_{16} - C_{28} avec C_{16} et C_{24} prédominants) ont été détectés dans des sédiments et leurs sources attribuées aux plantes marines *Zostera muelleri* (Volkman *et al.*, 1998). La cutine et la subérine des plantes supérieures peuvent aussi fournir des α -, β - et ω -FAOH (C_{16} - C_{22}) sous forme estérifiée. Enfin, des α - (C_{24} - C_{30}) et β -FAOH (C_{26} - C_{30}) ont été identifiés chez l'eustigmatophycée d'eau douce *Vischeria punctata* mais aussi chez *Vischeria helvetica* et *Eustigmatos vischeri* (Volkman *et al.*, 1998).

Les organismes sources de ($\omega-1$)-FAOH sont plus sujets à conjectures. Des ($\omega-1$)-FAOH à longue chaîne (C_{26} , C_{28} , C_{30}) ont été identifiés chez les bactéries méthanotrophes (Volkman *et al.*, 1998; Wakeham, 1999). Fukushima *et al.* (1992a) semblent avoir attribué à tort les ($\omega-1$)-FAOH aux plantes supérieures. Le $C_{26}(\omega-1)$ -FAOH a été détecté chez 2 cyanobactéries *Anabaena cylindrica* et *Aphanizomenon flos-aquae* (Volkman *et al.*, 1998).

Les ω -FAOH (C_{16} - C_{28}) sont, quant à eux, des constituants des cires cuticulaires des végétaux terrestres. Ces sont des indicateurs de la subérine (Garcette-Lepecq *et al.*, 2004).

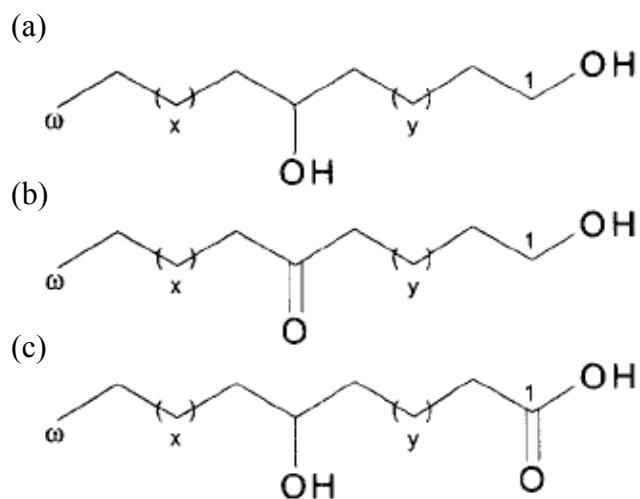


Figure I.3 : Structures générales des diols (a), kétols (b) et hydroxy acides (c) ($7 \leq x \leq 15$; $8 \leq y \leq 17$; $24 \leq \text{chaîne carbonée} \leq 36$) d'après Versteegh *et al.* (1997).

I.4 Le choix des *n*-alcools

I.4.1 Les *n*-alcools et les *n*-alcanes

La bibliographie

Les alcanes linéaires à longue chaîne carbonée sont les biomarqueurs les plus usités pour tracer les apports terrigènes (e.g. Gogou *et al.* (2000), Bouloubassi *et al.* (2001)). D'autres lipides oxygénés homologues, caractéristiques des végétaux terrestres, existent, mais ont moins attiré l'attention: les acides gras, les aldéhydes et les alcools linéaires à longue chaîne carbonée (22 à 36 atomes de C). L'absence de fonction réactive a conduit les biogéochimistes à considérer les alcanes comme les meilleurs biomarqueurs des changements d'apports terrigènes. Les approches multimarqueurs, consistant à combiner les informations de différentes classes de biomarqueurs, permettent une meilleure compréhension de la géochimie du système étudié (organismes sources de la MO, processus) mais peuvent fournir des informations différentes. Ainsi, Saliot *et al.* (2002b) notent une différence importante entre les contributions terrigènes évaluées par différents biomarqueurs. Le C_{org} terrigène est estimé à 4% à partir des *n*-alcanes, alors qu'il atteint respectivement 24 et 20% avec les *n*-alcools et acides gras. Les auteurs expliquent cet écart par le mode de spéciation des biomarqueurs. Les alcools et acides gras pourraient être liés par des liaisons telles que les liaisons esters et donc être incorporés dans une structure macromoléculaire plus complexe. Ces molécules ne sont

pas extraites à l'aide uniquement de solvants organiques, mais elles peuvent avoir été libérées de la structure macromoléculaire complexe par hydrolyse durant le mélange dans l'estuaire.

L'étude préliminaire

Le travail de Sophie Nourrisson, lors de sa maîtrise, nous a permis de comparer le message apporté par les *n*-alcools avec celui des *n*-alcanes (Nourrisson, 2001). Cette comparaison a été réalisée sur un échantillon superficiel de sédiment (0-0,5 cm) prélevé à la station Levée lors de la première campagne BIOZAÏRE (BZ1). La distribution des *n*-alcanes en fonction de la longueur de chaîne montre la prédominance de *n*-alcanes à nombre impair de C entre 17 et 35 atomes de C (maxima en C₁₇ et C₂₉; Figure I.4), indiquant une contribution phytoplanctonique (C₁₇ à C₂₄) et de végétation continentale (C₂₅ à C₃₅) (Saliot *et al.*, 2002b). Néanmoins, le massif des *n*-alcanes lourds prédomine. Les *n*-alcools présentent une distribution bimodale (2 massifs à maxima en C₁₈ et C₂₈; Figure I.4). En considérant les *n*-alcanes de 17 à 24 atomes de C d'origine marine et ceux de 25 à 35 atomes de C d'origine terrigène, 84% des alcanes sont d'origine terrigène. Pour les *n*-alcools la frontière délimitant des 2 types différents de MO est prise à 20 atomes de C (Mudge and Norris, 1997; Saliot *et al.*, 2002b; Jeng *et al.*, 2003; Tolosa *et al.*, 2003), ce qui conduit à seulement 45% d'alcools d'origine terrigène.

La distribution bimodale des *n*-alcools indiquant les 2 types d'apports, phytoplanctonique, et terrestre, nous a semblé plus juste. De plus, comme décrit ci-dessus, Saliot *et al.* (2002b) ont montré que les études basées sur les *n*-alcanes pouvaient fournir des résultats biaisés.

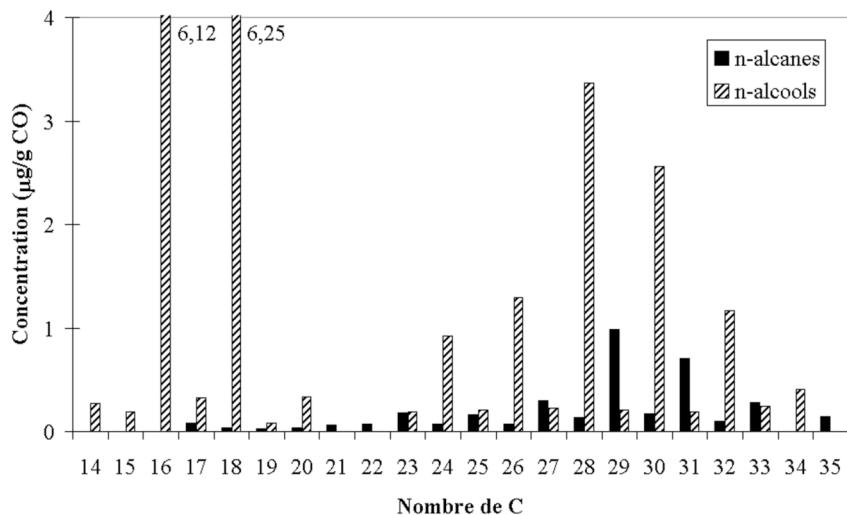


Figure I.4 : Distributions des *n*-alcanes et *n*-alcools de l'échantillon (0-0,5 cm) prélevé à la station Levée lors de BZ1. Les concentrations des composés sont exprimées en µg/g de Carbone Organique (CO)

I.4.2 Les *n*-alcools et les stérols

Une étude préliminaire de dix échantillons (0-5 cm) prélevés lors de BZ1 aux stations Pélagique et Levée nous a permis de comparer les informations fournies par les alcools et les stérols.

Les n-Alcools

Les *n*-alcools présentent une distribution bimodale, preuve d'apports mixtes en MO (marine et terrigène). A la station Pélagique, la contribution marine des *n*-alcools <C₂₀ (% des alcools totaux) est majoritaire et varie au sein la carotte (0-5 cm) entre 56 et 82% (pour l'échantillon 0-0,5 cm). A la station Levée, les apports en alcools d'origine marine ne représentent plus que 37 à 55%.

Une faible corrélation entre les *n*-alcools <C₂₀ et ceux >C₂₂ est observée aux stations Pélagique et Levée ($r^2=0,55$ et 0,43, respectivement) sur l'ensemble des dix échantillons analysés. Une explication plausible est que le panache de surface du Zaïre délivre du matériel terrigène (>C₂₂) et des nutriments. Ces derniers stimulent d'autant la production primaire, génératrice des *n*-alcools <C₂₀. Néanmoins, une telle observation est plus étonnante pour la station Levée, où de forts apports terrigènes par le canyon sous-marin sont attendus, en plus des apports par le panache de surface du fleuve Zaïre.

Les stérols

Des stérols de 27 à 30 atomes de C ont été identifiés dans les échantillons de ces 2 stations. Si les stérols en C27 sont d'origine planctonique, les stérols en C28 et C29 sont synthétisés par les plantes supérieures, mais aussi par certaines espèces d'algues. Leur composition dans le sédiment superficiel, représentatif des niveaux inférieurs, a été comparée aux stations Pélagique et Levée (Figure I.5). Les mêmes stérols ont été identifiés aux 2 stations. De plus, les stérols en C28 et C29, usuellement terrigènes, présentent des concentrations ($\mu\text{g/g CO}$) presque 2 fois plus importantes à la station Pélagique que Levée. La contribution de C28+C29 (% des stérols totaux) atteint une valeur plus élevée à la station Levée qu'à la station Pélagique : respectivement 64 et 60%. Ce résultat suggère une empreinte terrigène légèrement plus marquée à la Levée. Néanmoins, ainsi que le montrent les résultats des *n*-alcools, les apports en MO terrigène à la station Pélagique ne sont pas négligeables. L'identification des stérols d'origine autochtone, et simultanément l'interprétation des analyses de stérols en terme de sources, est rendue difficile. Soumise à des apports importants, probablement par le panache de surface, la station sédimentaire Pélagique ne constitue pas une référence marine. D'où la nécessité qui s'est présentée d'analyser la composition du matériel de piège à particules.

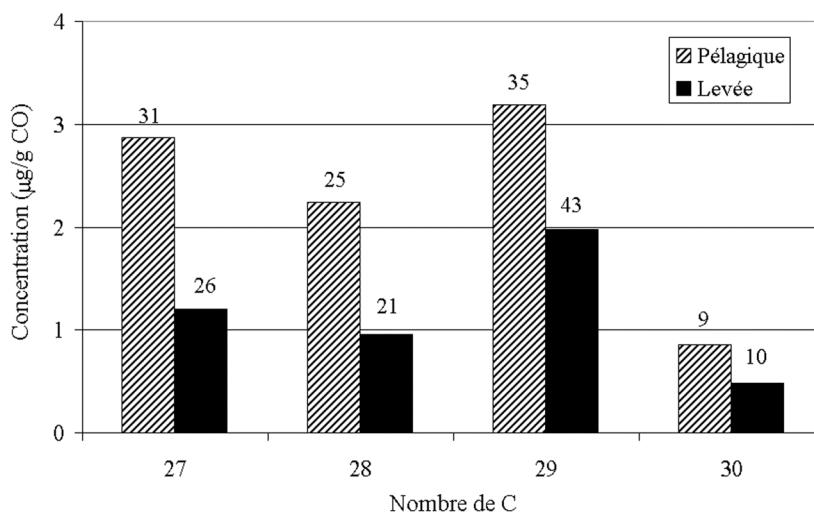


Figure I.5 : Distribution des stérols en fonction de leur nombre de carbone dans le sédiment superficiel des stations Pélagique et Levée (% des stérols totaux indiqué au-dessus de l'histogramme).

Ces deux études préliminaires ont renforcé notre conviction que l’analyse des *n*-alcools répond bien à la problématique d’étude des apports en MO autochtone (marine) et allochtone (terrigène) et de leurs contributions respectives. Les protocoles expérimental et analytique décrits dans le chapitre suivant ont permis leur investigation.

L’étude des stérols, diols, kétols et hydroxy acides, détectés avec les alcools linéaires, sera abordée dans un dernier chapitre à l’aide d’analyses multivariées. Ces biomarqueurs présentent des organismes sources multiples ou mal identifiés rendant l’interprétation difficile. Cependant, l’étude de biomarqueurs autres que les *n*-alcools complète nos informations sur l’écosystème de la zone.

II LA ZONE D'ETUDE ET LES APPROCHES METHODOLOGIQUES

II.1 La zone d'étude

L'océan Atlantique est principalement influencé dans sa partie centrale Ouest par les apports du fleuve Amazone, et dans sa partie Est (golfe de Guinée), par ceux du Niger et du Zaïre. Ce dernier représente la moitié des eaux africaines déversées dans l'océan Atlantique avec un débit annuel de 1290 km³ (Meybeck and Ragu, 1996).

II.1.1 **Les courants de surface et subsurface**

Le bassin de l'Angola (0-20°S) dans le golfe de Guinée (océan Atlantique sud-est) est soumis au système de basses pressions (circulation cyclonique). Ce dernier est centré sur 15°S et 10°O en été austral (décembre-février), alors que le système remonte vers l'équateur pendant l'hiver austral (juin-août). Il s'agit d'une zone hydrographique relativement complexe où se rencontrent des masses d'eau aux caractéristiques différentes (Figure II.1). La circulation de surface et de subsurface est dominée par le courant de l'Angola et le courant du Benguela. Le contre-courant équatorial sud (SECC=South Equatorial Counter Current) nourrit les eaux chaudes et pauvres en nutriments du courant de l'Angola (AC=Angola Current) qui suit la côte Ouest africaine vers le sud. D'autre part, à 20°S, les eaux froides et riches en nutriments du courant du Benguela (BC=Benguela Current), dirigé vers le nord, se séparent en 2 branches : une branche océanique et une branche côtière (BCC=Benguela Coastal Current). La branche côtière suit la côte de l'Angola jusqu'à 16°-14°S. Elle y rencontre le AC au niveau du front Angola-Benguela (ABF=Angola Benguela Front) (van Weering and van Iperen, 1984; Schefuß *et al.*, 2004). La rencontre de ces différentes masses d'eau, SECC, AC et BCC, est responsable de la remontée des eaux de subsurface riches en nutriments vers la couche euphotique (Uliana *et al.*, 2001). Une étroite langue de subsurface de la branche côtière du BC peut être tracée jusqu'à 5°S (van Bennekom and Berger, 1984). A ce système océanique se superpose l'influence du Zaïre, de son panache de surface et de son éventail profond.

De plus, la zone est influencée par les alizés soufflant Sud Sud-Est, et entraînant les eaux de surface (Ufkes *et al.*, 1998). Ces alizés créent un upwelling d'eau froide et riche en nutriments (majoritairement nitrate et phosphate) le long de la côte africaine. Au Nord du ABF,

l’upwelling côtier est limité à 2 zones de part et d’autre de l’estuaire du Zaïre. L’upwelling forcit entre les mois de juillet et septembre lorsque l’intensité des alizés augmente. Si entre 20° N et 10°S, à l’Ouest du méridien 2°E, le transport éolien depuis le continent est prédominant, en milieu côtier, le matériel transporté par les vents est faible comparé à celui provenant du fleuve Zaïre (Dupont *et al.*, 2000; Uliana *et al.*, 2001).

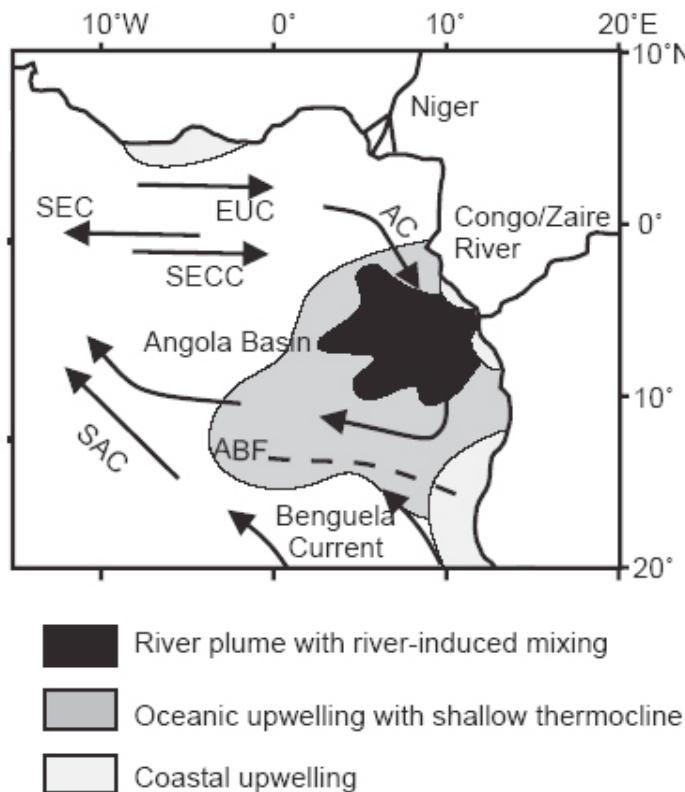


Figure II.1 : Carte du bassin de l’Angola présentant la circulation des eaux de surface et subsurface, et les régimes de production (Schefuß *et al.*, 2004). EUC=Equatorial Undercurrent; SEC=South Equatorial Current; SECC=South Equatorial Counter Current; SAC=South Atlantic Current; ABF=Angola Benguela Front.

II.1.2 Le fleuve Zaïre

Le fleuve Zaïre (ou Congo), d’une longueur estimée à plus de 4700 km, est par la superficie de son bassin versant de $3,7 \times 10^6$ km² et son débit moyen de 40.800 m³/s (Meybeck and Ragu, 1996), le second fleuve mondial après l’Amazone (7×10^6 km² et 130.000 m³/s). Le fleuve et ses affluents constituent le système hydrologique le plus important d’Afrique centrale. Ils drainent un large bassin versant (Figure II.2 ; entre 9°N-14°S et 11°E-34°E) situé

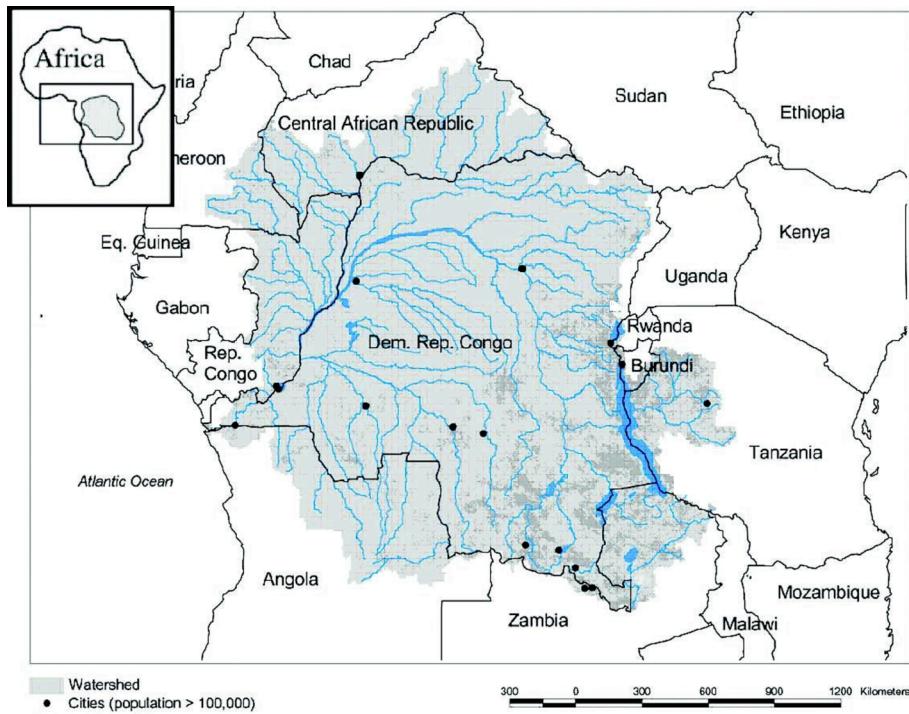


Figure II.2 : Le bassin versant du fleuve Zaïre.

principalement en République Démocratique du Congo (ex-Zaïre), et constitué principalement de forêt équatoriale, dense et humide. Sa répartition de part et d'autre de l'équateur confère une certaine régularité au régime du Zaïre. La période des hautes eaux est observée en décembre avec un débit de $\sim 60.000 \text{ m}^3/\text{s}$ et celle des basses eaux en août avec $\sim 30.000 \text{ m}^3/\text{s}$ (Bricquet, 1993). Le débit moyen calculé sur 84 ans est de $40.900 \text{ m}^3/\text{s}$ (Olivry *et al.*, 1988). Olivry et ses collaborateurs ont noté que les variations saisonnières du débit, comme interannuelles, sont faibles. La charge sédimentaire ($42 \times 10^6 \text{ t/an}$) du fleuve Zaïre est relativement faible, comparée à celle de l'Amazone ($900-1000 \times 10^6 \text{ t/an}$), du fait de la très faible pente rencontrée, ainsi que de la présence de nombreux lacs (e.g. Lac Tanganyika) qui piègent les alluvions. Les eaux du fleuve sont plus riches en Carbone Organique Dissous (COD) qu'en Carbone Organique Particulaire (COP) avec respectivement $10,2$ et $2,8 \times 10^6 \text{ t/an}$, (Dagg *et al.*, 2004). Avec $13 \times 10^6 \text{ tC/an}$, la contribution du Zaïre représente 3,9% des apports en Carbone Organique (CO) terrigène à l'océan (Holtvoeth *et al.*, 2001). Le Zaïre et ses apports jouent donc un rôle primordial dans la sédimentation sur la marge équatoriale. Eisma et Kalf (1984) estiment que seuls 5% du matériel particulaire charrié par le fleuve atteignent l'océan profond, les 95% restant se déposent dans l'estuaire et sur le plateau

continental. Wetzel (1993) suggère qu'en milieu tropical $25\pm10\%$ des particules pourraient être transportées jusqu'au fond des océans.

Parmi les diatomées des eaux douces du fleuve, *Melosira granulata angustissima* est l'espèce dominante, avec les algues vertes *Scenedesmus*, *Ankistrodesmus* et *Crucigera* (Cadée, 1978). Néanmoins, la production y demeure relativement faible car les eaux du fleuve Zaïre sont très turbides (Barreau, 1992). Ces eaux charrient, en plus du phytoplancton produit au sein du fleuve, des jacinthes d'eau (Cadée, 1978 et observation visuelle au large).

II.1.3 Le panache de surface

A l'embouchure du fleuve (6°S) les eaux douces turbides rencontrent la branche côtière du courant du Benguela, qui se dirige vers le Nord et les entraîne dans la direction Ouest Nord-Ouest (Eisma and Kalf, 1984). La force de Coriolis a, en effet, une influence négligeable à proximité de l'équateur. Les eaux douces du Zaïre forment un panache de surface de fine épaisseur : depuis 5 m à la sortie de l'embouchure jusqu'à 25 m au large (van Bennekom and Berger, 1984). Elles sont discernables bien au delà du plateau continental large d'environ 100 km, jusqu'à plus de 800 km de l'estuaire (Eisma and Kalf, 1984; van Bennekom and Berger, 1984). Elles couvrent rapidement la distance comprise entre les salinités de 0 et de 30, qu'elles atteignent en 3 jours (Cadée, 1978).

Les eaux du panache du Zaïre sont riches en nutriments. Le fleuve Zaïre advecte 14×10^6 t/an de silicate sous forme dissoute dans le panache. Par contre, les nutriments nitrate et phosphate sont principalement dus à l'upwelling (van Bennekom and Berger, 1984). Les algues d'eaux douces ont été observées jusqu'à des salinités de 19,6 (Cadée, 1978). Au-delà, les diatomées deviennent l'espèce phytoplanctonique marine prédominante (Uliana *et al.*, 2001). Au sein du panache la production phytoplanctonique a été estimée à $200 \text{ mgC/m}^2/\text{j}$ (van Bennekom and Berger, 1984). Son maximum est mesuré à ~200 km de l'embouchure du fleuve, à des salinités proches de 30 (van Bennekom and Berger, 1984). Le phytoplancton marin y est majoritairement composé de diatomées (40-60%), dont *Chaetoceros* qui est l'espèce prédominante (Cadée, 1984; van Bennekom and Berger, 1984; Schefuß *et al.*, 2004). Uliana *et al.* (2001) rendent compte que 95% de l'assemblage phytoplanctonique est constitué d'organismes siliceux. Les diatomées consomment 40 à 90 % des silicates apportés par le fleuve. Cependant, Cadée en 1978 rapporte la présence de petits flagellés comme l'espèce phytoplanctonique majoritaire, ainsi que celle des diatomées *Nitzschia seriata*, *Nitzschia closterium*, *Skeletonema costatum* et *Rhizosolenia* spp.

Au nord du panache, le phytoplancton est constitué de flagellés, alors qu'au sud la forte production primaire est aussi majoritairement constituée de diatomées (van Bennekom and Berger, 1984).

II.1.4 Le canyon sous-marin du Zaïre et son éventail

Depuis le Crétacé supérieur (-130 Ma), sur la marge équatoriale Ouest africaine, l'essentiel du matériel accumulé dans les sédiments est d'origine continentale. Les apports continentaux se sont accrus pendant le Cénozoïque (-65 Ma) du fait d'une combinaison de facteurs, dont la diminution du niveau marin (Babonneau *et al.*, 2002). Il semblerait que cela ait initié le système de sédimentation turbiditique, encore observé de nos jours.

L'éventail sous-marin du Zaïre est l'un des plus importants au monde avec une surface de 300.000 km², et un volume de 0,7x10⁶ km³. En dépit de l'importante différence en apports sédimentaires, l'étendue de l'éventail du Zaïre est proche de celle de l'Amazone. Il se développe d'Est en Ouest perpendiculairement à la marge équatoriale Ouest africaine (Gabon, Congo, Angola). La caractéristique principale est l'existence d'un canyon sous-marin, depuis l'estuaire du Zaïre jusqu'aux plaines abyssales, qui incise profondément le plateau et la pente continentale. Le canyon sous-marin est donc directement alimenté par le fleuve Zaïre. Quelques apports de sédiment sont dus aux courants littoraux, mais les apports par le plateau sont relativement réduits (Heezen *et al.*, 1964; van Weering and van Iperen, 1984). L'origine de l'incision du canyon n'est pas encore entièrement éclaircie. Il semble que des courants de turbidité (avalanches sous-marines plus couramment nommées turbidites) aient joué un rôle dans la formation de la profonde tranchée du canyon, et du système de chenal et de levées, qui est demeuré actif malgré les fluctuations du niveau marin, au contraire de nombreux autres systèmes, comme l'Amazone. Le transfert de matériel vers le milieu profond dépend de nombreux facteurs dont le relief du bassin versant, l'embouchure, le niveau de la mer, le climat (Wetzel, 1993).

L'activité du système est encore observée actuellement par des nombreuses et régulières turbidites. Heezen *et al.* (1964) rapportent que des câbles téléphoniques, proches du canyon, ont été rompus par 30 fois entre 1887 et 1937 (~60/siècle). Les auteurs lient ces forts courants de turbidité aux périodes de hautes eaux, et pensent qu'ils sont dûs à de forts apports en sable et en limon. Néanmoins, le mécanisme exact n'est pas encore bien élucidé. L'existence de ces turbidites est aussi démontrée par l'accumulation, pendant l'Holocène, de plus de 10 m de sédiments fins sur une levée du chenal principal, à 3600 m de profondeur d'eau (van Weering

and van Iperen, 1984). Elle est confirmée par l'absence de sédiments hémi-pélagiques dans la partie axiale de l'éventail, preuve de l'importante érosion dans le chenal, ainsi que par les dépôts sur les flancs du chenal, les levées (Droz *et al.*, 1996).

De plus, à l'aide de mouillages à long terme déployés dans le canyon du Zaïre et sur sa levée sud, l'équipe d'IFREMER, Direction des Recherches Océaniques, Département Environnement Profond, Brest (DRO/EP) a pu observer une avalanche sous-marine en mars 2001, preuve directe et rare de cette activité. Cet épisode turbiditique a été décrit en détails par Khripounoff *et al.* (2003). Brièvement, le mouillage situé dans le chenal (4000 m) a été repéré à la surface à l'aide de sa balise Argos ; son ancre avait cassé. Les appareillages fixés au mouillage (turbidimètre et courantomètre) ont été abîmés ou perdus. Néanmoins, les données récupérées montrent, le 8 mars 2001, une soudaine impulsion du courant dans le chenal (de 4,6 à 121,4 cm/s) simultanée à une augmentation de la turbidité des eaux. De plus, le piège à particules fixé 30 m au-dessus du fond a été retrouvé plein de sédiments.

L'existence d'un lien direct entre l'estuaire du Zaïre et les plaines abyssales est la caractéristique originale de ce système. Le canyon sous-marin du Zaïre est quasi rectiligne d'Est en Ouest perpendiculairement à la marge équatoriale. Le canyon principal, actuellement actif, est unique et situé dans la partie axiale de l'éventail (Babonneau *et al.*, 2002). Il pénètre 30 km à l'intérieur de l'estuaire, et se prolonge jusqu'à plus de 760 km de l'embouchure du fleuve où il débouche sur la plaine abyssale du bassin de l'Angola à une profondeur de 5000 m (Savoye *et al.*, 2000) (Figure II.3). Le chenal est très méandriforme dans sa partie supérieure, sa véritable longueur (le long du thalweg) atteint 1135 km (Babonneau *et al.*, 2002). Différentes zones peuvent être distinguées en fonction des processus de transfert et d'érosion : le canyon très érodé, le système chenal/levées encore actif, et le complexe de lobes distaux. Babonneau et ses collaborateurs ont étudié et décrit en détail la morphologie du système canyon/chenal de l'éventail sous-marin du Zaïre.

- 1) Le canyon du Zaïre entaille profondément le plateau et la pente continentale depuis l'embouchure, où il atteint déjà 400 m de profondeur. La profondeur et la largeur de la tranchée augmentent régulièrement en allant vers le large, jusqu'à atteindre 1300 m et 15 km, respectivement, au niveau de la rupture de pente à 100-200 m de profondeur (Droz *et al.*, 1996). Le profil de cette partie du canyon est en forme de V. Les flancs sont en effet abrupts et le fond très étroit, attestant de l'importance des processus d'érosion dans le canyon. Plus loin, dans la partie supérieure de l'éventail, la largeur diminue pour jusqu'à 6-7 km, avec une profondeur en constante diminution jusqu'à

300 m. Au pied de la pente l'incision est moins prononcée, la profondeur n'est plus que de 250 m.

- 2) La partie inférieure de l'éventail est la partie dite active : le système du chenal et des levées. Les sédiments qui se déposent au fond du chenal du Zaïre sont essentiellement des sables. Cependant, le fond du chenal est soumis à d'importants phénomènes d'érosion et de remaniements du matériel précédemment déposé. La profondeur du chenal diminue progressivement jusqu'à atteindre 20 m, par 4000 m de profondeur d'eau. De plus, le chenal présente une sinuosité importante. Ces 2 facteurs, profondeur et sinuosité, semblent responsables des débordements de matériel turbiditique. Malgré une pente moins importante, le matériel n'est plus confiné dans le chenal dont l'incision est moins profonde dans cette partie. Les levées, de part et d'autre du chenal, sont formées des sédiments fins qui se trouvent en suspension dans la partie supérieure de l'écoulement. Elles sont donc composées de sédiments plus fins que les sédiments du chenal : limon avec des séquences de granulométrie graduelle, argile et sable fin. Selon l'intensité des courants, leur influence périphérique est plus ou moins étendue. Ces levées, comme dans tout système turbiditique, se caractérisent par la présence de « dunes sédimentaires » géantes (Migeon *et al.*, 2004). Ces dernières sont observées à des profondeurs supérieures à 3200 m lorsque le relief est inférieur à 250 m. Leur hauteur et largeur varient respectivement entre 5 et 20 m, et 0,4 et 2 km.
- 3) Le chenal se termine dans la plaine abyssale, où la pente est presque nulle, en un complexe de 4 lobes distaux. Ces lobes sont constitués de séquences turbiditiques sableuses et de coulées de débris à matrice argileuse (Savoye *et al.*, 2000).

Plus de 80 paléochenaux, relativement anciens et actuellement inactifs voire pleins, ont été reconnus de part et d'autre du chenal principal (Savoye *et al.*, 2000).

Enfin, notons qu'un léger courant vers l'amont a été enregistré au sein du chenal (Shepard and Emery, 1973).

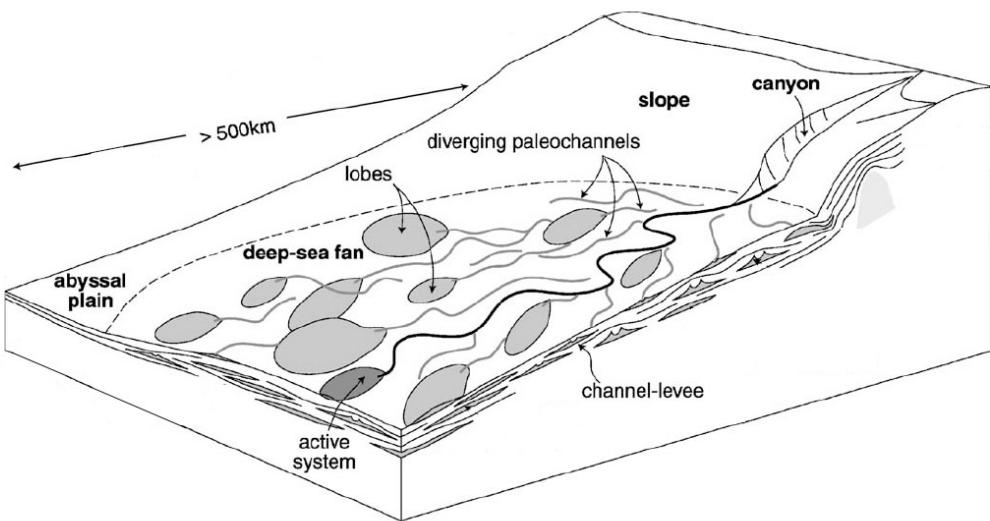


Figure II.3 : Schéma du canyon du Zaïre et son éventail sous-marin d'après Anka et Séranne (2004).

II.2 La stratégie d'étude

L'équipe de DRO/EP, dans le cadre du programme BIOZAÏRE, a conduit 3 campagnes océanographiques à bord du N/O L'Atalante : BIOZAÏRE 1 (BZ1 ; 4-15 janvier 2001), BIOZAÏRE 2 (BZ2 ; 15 novembre-4 décembre 2001) et BIOZAÏRE 3 (BZ3 ; 12 décembre 2003-10 janvier 2004). Ces campagnes ont permis le déploiement de différents mouillages à court et long termes, ainsi que de nombreux carottages pour les études faunistique et chimique, et des opérations de chalutage. Ainsi des mouillages équipés de pièges à particules ont pu être déployés dans la zone depuis 2001.

II.2.1 La stratégie d'échantillonnage

Différents sites (Figure II.4) ont été sélectionnés sur la marge Ouest africaine pour mieux comprendre la dynamique des apports de MO, leurs origines et leurs conséquences sur le développement des organismes benthiques.

Deux sites sont positionnés au pied de la marge continentale :

- 1) La première station (Levée) est sous l'influence du chenal du Zaïre et de ses apports terrigènes canalisés. Elle est située sur la levée sud du chenal (4000 m de profondeur d'eau), à 18 km au sud ouest du chenal. Elle a été choisie afin d'étudier l'expansion des

courants de turbidité lors de leurs débordements au delà des flancs du canyon, sur les levées.

- 2) La seconde station (Pélagique) est une station de référence soumise essentiellement aux apports d'origine pélagique. Elle est positionnée au pied de la pente, à la même profondeur.

Ces 2 stations ont été échantillonnées au cours des 3 missions de BIOZAÏRE.

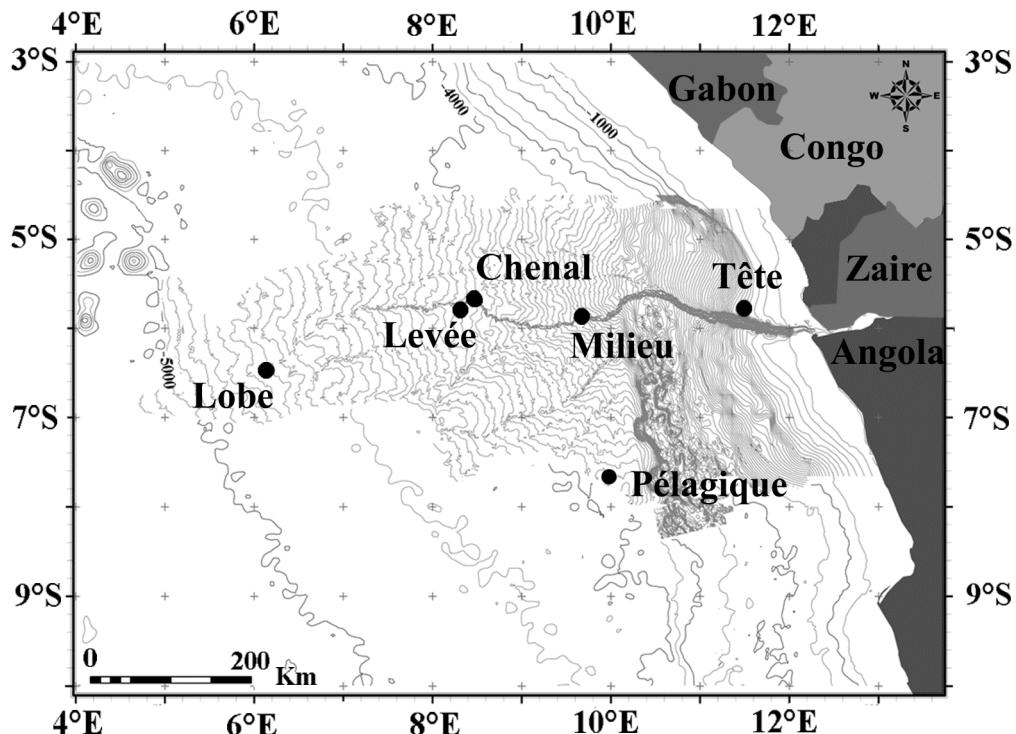


Figure II.4 : Carte de la marge équatoriale ouest africaine présentant la localisation des stations étudiées.

La campagne BIOZAÏRE 3 a permis de mettre en place une stratégie plus développée pour l'étude de la marge et du canyon sous-marin. Deux radiales nord-sud et est-ouest, avec de nombreuses stations hydrologiques, ont été réalisées pour l'étude de la colonne d'eau et du minimum d' O_2 observé à 4000 m (e.g. nutriments, O_2 , DIC, ^{18}O et ^{13}C des carbonates). Des prélèvements pour la récupération des particules en suspension ont été effectués à quelques stations. En plus des 2 stations précédemment décrites (Levée et Référence Pélagique), cette campagne a permis l'étude de nombreuses stations supplémentaires. Concernant le système détritique 4 stations supplémentaires ont été échantillonnées :

- 1) Une station proche de la tête du canyon, située sur le plateau continental (~200 m), sur la levée nord du canyon (Tête),

- 2) Une station localisée dans le canyon (~3000 m), proche de zone chimiosynthétique (Milieu ou R'),
- 3) La station située dans le chenal (~4000 m) où est localisé le mouillage de pièges à particules qui avait cassé lors de la turbidite enregistrée en mars 2001 (Chenal),
- 4) Une station localisée à l'embouchure du chenal sur la plaine abyssale (~5000 m) où le relief des flancs est moins accentué (<20 m) et la pente presque nulle (Lobe).

Quelques autres stations ont aussi été étudiées, mais n'ont, pour l'instant, pas fait l'objet d'analyses moléculaires. Il s'agit d'une station à la tête du canyon sur sa levée sud (~200 m), d'une station située sur le plateau continental (1300 m), d'une station localisée à ~5000 m de profondeur d'eau, sous le minimum d'oxygène observée à 4000 m, et de 6 stations situées de part et d'autre de la zone chimiosynthétique

II.2.2 Les prélèvements

Sédiments

Les prélèvements de sédiment, ainsi que les niveaux sédimentaires, qui ont donné lieu à des analyses moléculaires sont présentés dans le Tableau II.1.

Les carottes de sédiment (~24 cm) ont été prélevées avec un carottier multtube (diamètre intérieur 6,2 cm). Elles ont été découpées en tranches d'épaisseur 0,5 cm de 0 à 5 cm de profondeur, de 1 cm entre 5 et 10 cm puis de 2 cm. Chaque niveau sédimentaire est conservé dans une barquette en aluminium, préalablement passée au four à 450°C, et congelé à -20°C.

Tableau II.1 : Récapitulatif des sites étudiés lors des différentes campagnes, de leurs coordonnées, et des niveaux sédimentaires analysés.

Site	Latitude (°S)	Longitude (°E)	Profondeur (m)	Date de prélèvement Mission	Niveaux analysés (cm)
Levée	5°51	8°21	~ 4000	BZ1	0 à 5
Pélagique	7°40	10°0	~ 4000	BZ1	0 à 5
Levée	5°51	8°21	~ 4000	BZ2	0-0,5
Pélagique	7°40	10°0	~ 4000	BZ2	0-0,5
Levée	5°51	8°21	3964	BZ3	0-0,5
Chenal	5°43	8°27	4067	BZ3	0-0,5
Pélagique	7°40	10°0	3994	BZ3	0-0,5
Tête	5°50	11°30	227	BZ3	0-0,5
Milieu (R')	5°51	9°4	3435	BZ3	0-0,5
Lobe	6°28	6°1	4788	BZ3	0-0,5

Particules en sédimentation

Alexis Khripounoff (IFREMER DRO/EP) nous a fourni 4 échantillons de pièges à particules pour des analyses moléculaires. Depuis début 2001 un mouillage, déployé à la station Levée, est équipé de 2 pièges à particules situés à 30 et 400 m au dessus du fond. Ces pièges ont permis de récolter du matériel au moment où une turbidité était enregistrée dans le chenal du Zaïre (mars 2001). Deux autres pièges (400 m) ont aussi été analysés. Ce sont des échantillons de référence du matériel en sédimentation aux stations Levée et Référence Pélagique. Ils sont constitués du mélange de différents pièges afin d'étudier un signal moyen du matériel en sédimentation, intégrant ainsi le signal sur 3 mois. Ces échantillons sont répertoriés dans le Tableau II.2, avec les dates de prélèvement, leur profondeur et leur dénomination.

Tableau II.2 : Récapitulatif des échantillons de pièges à particules analysés : leur site, date de prélèvement, profondeur (m au dessus du fond), et le nom utilisé.

Site	Latitude (°S)	Longitude (°E)	Profondeur (m)	Date de prélèvement	Nom
Levée	5°51	8°21	30	2-12 Mars 2001	30 m Turbidite
Levée	5°51	8°21	400	2-12 Mars 2001	400 m Turbidite
Levée	5°51	8°21	400	Avril-Juin 2003	400 m Levée
Pélagique	7°40	10°0	400	Oct-Déc. 2003	400 m Pélagique

II.3 Le protocole d'analyse

Les différentes analyses chimiques, ainsi que le protocole analytique appliqué aux échantillons de sédiment et de pièges à particules sont résumés dans l'organigramme de la Figure II.5.

II.3.1 La procédure d'extraction

Les échantillons conservés congelés (-20°C) sont lyophilisés puis broyés à l'aide d'un mortier en porcelaine, avant qu'y soient ajoutés les standards internes suivants : l'alcane C₂₄D₅₀, l'hydrocarbure aromatique polyinsaturé paraterphényle, l'acide C₂₃ deutéré, l'alcool linéaire nC₂₁OH et le stérol 5α-androstan-3β-ol. L'ajout de standards internes permet par la suite la quantification de chacun des composés identifiés. Les sédiments (2-3 g) ainsi dopés sont alors extraits 3 fois avec un mélange CH₂Cl₂/MeOH (3/1) aux ultra-sons (15 min). Le rapport du volume du mélange d'extraction par rapport à la masse de sédiment est de 4, sauf pour les échantillons où peu de matériel est disponible (pièges à particules). Dix mL du

mélange d'extraction sont alors utilisés. Le mélange de sédiment et solvant est à chaque fois centrifugé (3500 tour/min pendant 10 min) pour séparer le sédiment de l'extrait surnageant (extrait lipidique brut). Les 3 extraits sont récupérés et rassemblés dans un ballon, avant d'être concentrés par évaporation rotative sous vide à $T < 30^\circ\text{C}$. Une aliquote de l'extrait lipidique (4/5) est conservée au congélateur, le reste (1/5) servant aux analyses moléculaires.

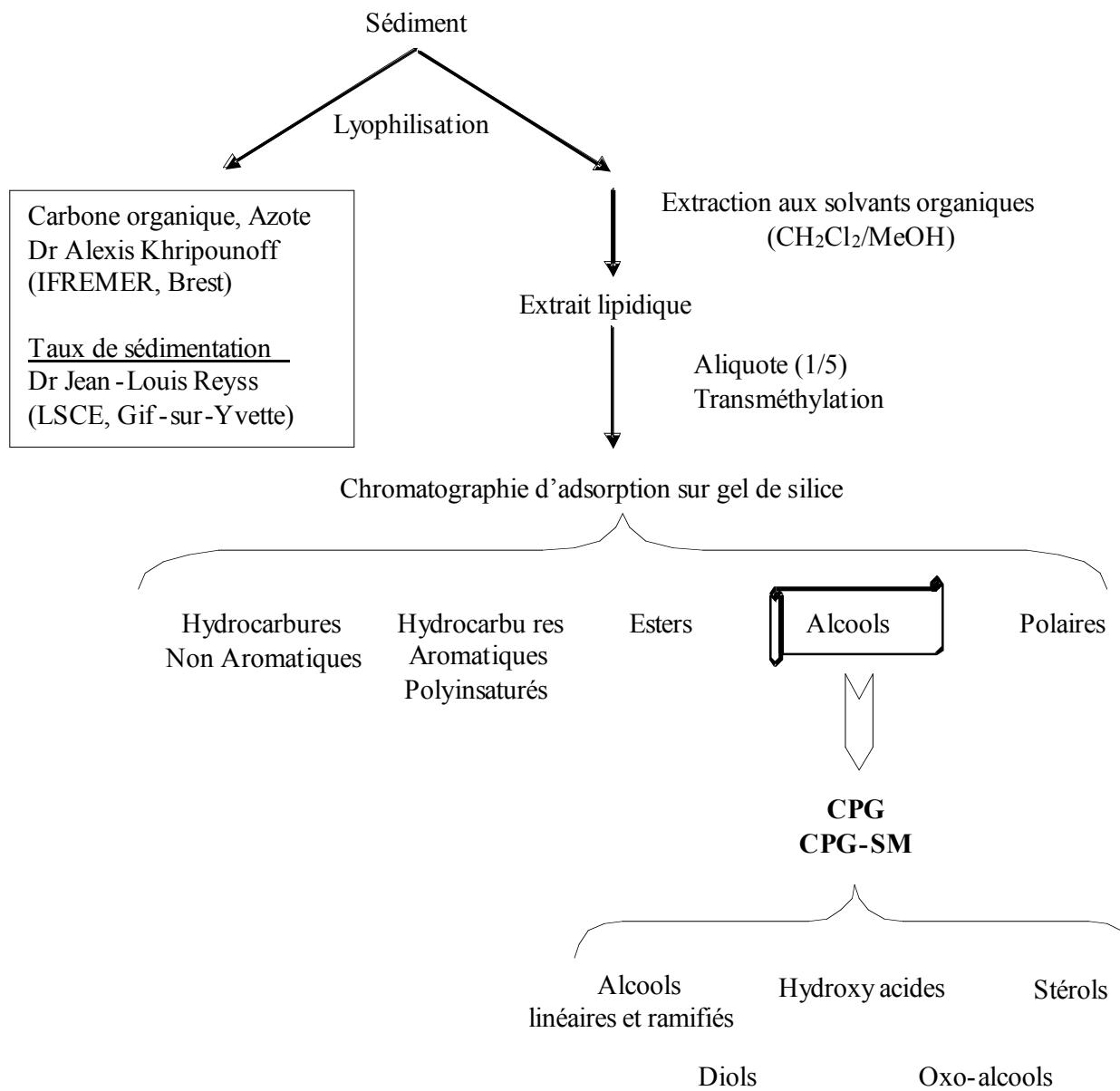


Figure II.5: Schéma des analyses et du protocole analytique.

II.3.2 Le traitement de l'extrait lipidique : transméthylation

L'aliquote (1/5) de l'extrait lipidique obtenu est transméthylée avec du BF₃/MeOH (10%). L'opération consiste à mettre à sec l'extrait sous un flux léger d'azote. 100 µL de toluène et 200 µL du mélange BF₃/MeOH à 10 % (Supelco) sont alors ajoutés. La réaction proprement dite se fait sous atmosphère inerte en plaçant l'échantillon sous un flux d'argon pendant 1 min. Puis l'échantillon est laissé dans un bain-marie à 65°C pendant 1 h. La réaction est arrêtée par l'ajout d'environ 3 mL d'eau saturée en NaCl, qui hydrolyse l'excès de réactif. L'extrait transméthylé est récupéré avec un mélange éther/hexane (1/1 ; 3 fois 3 mL). Il est ensuite neutralisé avec de l'eau milliQ (3 fois 3 mL), puis séché une nuit sur MgSO₄. Cette réaction permet de convertir les acides gras libres et estérifiés en esters méthyliques d'acides gras.

II.3.3 La séparation des classes de lipides

Afin de pouvoir analyser les différentes classes de lipides, il est nécessaire de les séparer en fonction de leur polarité. Il s'agit d'une séparation chromatographique sur gel de silice. L'extrait transméthylé est mis à sec sous N₂ et repris dans 250 µL d'hexane, avant d'être déposé en tête d'une colonne de silice. La colonne de diamètre 6 mm est remplie avec 400-420 mg de silice (Merck 60), préalablement extraite au Soxhlet avec du CH₂Cl₂ et activée (1h à 150°C). Les différentes classes de lipides sont séparées par élution de mélanges de solvants organiques de polarité croissante (Tableau II.3).

Tableau II.3: Eluants pour la séparation des différentes classes de lipides.

Eluant (V/V)	Volume (mL)	Classe de lipides (fraction)
Hexane	3	Hydrocarbures non aromatiques (F1)
Toluène/Hexane (1/9)	10	Hydrocarbures aromatiques polyinsaturés (F2)
Ether éthylique/Hexane (1/9)	10	Esters méthyliques, cétones, aldéhydes (F3)
Ether éthylique/Hexane (1/1)	15	Alcools, sterols, hydroxyl acides, kétols, diols (F4)
Acétate d'éthyle	10	Composés polaires(F5)
Méthanol	10	

II.4 Les analyses chromatographiques

La fraction « alcools » (F4) est analysée en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) pour leur identification, ainsi qu'en chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour déterminer la concentration de chaque composé.

II.4.1 La dérivatisation : silylation

Pour détecter les composés alcools et obtenir une meilleure résolution lors de l'identification et de la quantification des différents composés présents, la fraction « alcools » est dérivatisée. Une fois la fraction mise à sec sous N₂, les composés hydroxylés sont transformés en leur équivalent tri-méthyl silyle à l'aide du réactif BSTFA (bis-triméthylsilyl-trifluoroacétanamide). La réaction a lieu avec un mélange de 30 µL de BSTFA (Silyl-991 Macherey-Nagel) et 30 µL de pyridine anhydre dans une étuve à 80°C pendant 1 h.

II.4.2 L'identification en CPG-SM

Les identifications ont été réalisées sur un chromatographe Agilent 6890 (CPG) connecté à un spectromètre de masse Agilent 5973N (SM). Le chromatographe est équipé d'une colonne DB5MS de longueur 30 m, diamètre intérieur 0,320 mm et d'épaisseur de film 0,25 µm. L'injection est de type « on-column », et la source d'ions est à 230 °C. Le spectromètre de masse fonctionne avec une énergie de 70 eV, effectuant des scans de m/z compris entre 50 et 600 à une fréquence de 3 scans/s. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium (1,2 mL/min, débit constant).

La programmation de température est la suivante : 60°C maintenue pendant 1 min, suivie d'une élévation à 25°C/min jusqu'à 150°C, et d'une seconde élévation à 15°C/min jusqu'à 300°C, et finalement d'une isotherme à 300°C pendant 60 min.

II.4.3 La quantification en CPG

La quantification des composés est réalisée par injection en CPG. Les analyses en CPG des carottes de sédiment prélevées lors de BZ1 aux stations Levée et référence Pélagique, ainsi que celles du piège à 30 m de la turbidite, ont été effectuées sur un chromatographe Carlo Erba HRGC 5300 Mega Series. Les autres analyses ont été faites à l'aide d'un chromatographe Agilent 6890. Les 2 chromatographes étaient équipés d'un détecteur à ionisation de flamme (DIF) dont la température a été maintenue à 320°C, et d'une colonne DB5 de longueur 30 m, diamètre intérieur 0,320 mm et d'épaisseur de film 0,25 µm.

L'injection est de type « on-column ». Le gaz vecteur utilisé est l'hélium (1,2 mL/min, pression constante). La programmation de température suivie est identique à celle utilisée en CPG-SM.

La quantification de chaque composé est obtenue à l'aide du standard interne correspondant à sa classe, ajouté initialement ; ainsi les alcools et hydroxy acides sont quantifiés à partir du $nC_{21}OH$, et les stérols à partir de l'androstanol.

II.4.4 Les reproductibilité, rendement et limite de détection

Reproductibilité expérimentale et analytique

La reproductibilité du protocole, depuis l'extraction jusqu'à l'analyse en CPG, a été calculée à partir des standards internes ($nC_{21}OH$ et androstanol). Six échantillons, dopés avec 400 µL de $nC_{21}OH$ (61,74 ng/µL) et 100 µL d'androstanol (60,5 ng/µL), ont été analysés en CPG. Les concentrations de ces standards dans l'extrait ont été quantifiées. La reproductibilité ainsi obtenue est de $\pm 13\%$. Elle se situe dans le domaine des quelques valeurs données par la littérature : 20% par Neunlist *et al.* (2002) et 10% par Schefuß *et al.* (2004). Lors de travaux antérieurs au Laboratoire de Biogéochimie et Chimie Marines, Sadouni-Barbedette (2002) avait obtenu une précision complète de $\pm 10\%$.

Rendement d'extraction

Le rendement du protocole utilisé a été calculé à l'aide des standards internes $nC_{21}OH$ et androstanol. L'aire mesurée dans l'échantillon analysé est comparée à l'aire du standard injecté directement (sans subir le protocole d'extraction). Ce rendement est de 79% pour l'alcool et atteint 96% pour le stérol.

Limites de détection

Sadouni-Barbedette (2002), utilisant le même protocole expérimental sur des sédiments superficiels de la Mer Noire, a déterminé la limite de détection de 0,01 ng/g, soit 10^{-5} µg/g de sédiment sec.

II.5 Les autres analyses

Les paramètres globaux (C organique et minéral, N, S) ont été mesurés par le Dr Alexis Khripounoff au Département Environnement Profond, Direction des Recherches Océaniques. Le Carbone Organique Total (COT) a été analysé à l'aide d'un LECO WR12 sur des

Chapitre II

échantillons décarbonatés avec HCl. L'azote total (N) a été analysé à l'aide d'un LECO CSN 2000. Les 2 valeurs sont exprimées en % du poids sec de sédiment.

La vitesse de sédimentation a été mesurée par le Dr J.-L. Reyss (LSCE, Gif-sur-Yvette) à l'aide des radioéléments ^{210}Pb et ^{234}Th aux différents sites étudiés lors de la mission BIOZAÏRE 3.

III LES N-ALCOOLS MARINS ET TERRIGENES : APPORTS ET PROCESSUS DE DEGRADATION

Ce chapitre s'articule autour de deux articles sur l'étude de la composition marine et terrigène du matériel particulaire et sédimentaire. Le premier article a été accepté pour publication dans *Organic Geochemistry*. Il porte principalement sur l'étude d'un événement turbiditique dans le chenal du Zaïre. Le second article, soumis également à *Organic Geochemistry*, s'intéresse à la distribution spatiale des composés d'origine marine et terrigène le long du chenal.

Ces deux études sont basées sur l'analyse des alcools linéaires. Ces biomarqueurs permettent en effet de discriminer la composante de la MO produite par les organismes aquatiques (autochtone majoritairement) de celle provenant des plantes supérieures (allochtone). Leur étude permet de déterminer la composition du C_{org}, ainsi que les deux types d'apports en MO au sédiment.

Contexte

Le canyon sous-marin du Zaïre est un immense système encore très actif au contraire de nombreux autres, comme l'Amazone. Des courants de turbidité y surviennent régulièrement, permettant le transfert de matériel depuis la marge continentale jusqu'aux plaines abyssales. Leurs origines, et le mécanisme de leur mise en place, ainsi que les processus lors du transfert demeurent néanmoins mal connus. Ces courants de turbidité sont supposés charrier une importante fraction de matériel d'origine terrigène (organique et minéral dont de fortes teneurs en silice), et être responsables des fortes teneurs en C_{org} mesurées dans la zone sous le panache de surface du Zaïre. La faune benthique observée au pied de la marge équatoriale africaine pourrait être liée à ces apports. Ce lien constitue un des objectifs initiaux du programme BIOZAÏRE. De plus, ces apports sont soupçonnés être aussi responsables du minimum d'oxygène, associé à un maximum en silicates, observés le long de la marge équatoriale à environ 4000 m de profondeur.

En mars 2001 un courant de turbidité a été enregistré dans le chenal du Zaïre par l'équipe de BIOZAÏRE (IFREMER DRO/EP). Simultanément, des pièges à particules mouillés sur la levée sud du chenal ont collecté du matériel, issu du débordement de la turbidite. Il nous a

donc paru intéressant d'étudier la composition de la MO de ce matériel turbiditique en termes de contributions relatives marine vs. terrigène des *n*-alcools, et de les mettre en comparaison avec le matériel qui sédimente depuis la surface dans la zone. Enfin, la deuxième mission, organisée quelques mois après l'observation de ce courant de turbidité, permet ainsi d'échantillonner le sédiment sur cette même levée. Nous avons alors comparé les compositions des particules de turbidite et du sédiment, afin d'évaluer l'évolution du matériel turbiditique. Ceci reflète d'une certaine manière la réponse des organismes benthiques à de tels événements.

La troisième et dernière mission du programme BIOZAÏRE a permis l'étude plus développée des sédiments superficiels de l'éventail sous-marin du Zaïre à l'aide de prélèvements le long du canyon, depuis le plateau continental jusqu'aux plaines abyssales. Ce dernier est en effet sous l'influence des courants de turbidité et de leurs apports en matériel dérivant majoritairement des plantes supérieures. Il était donc intéressant d'examiner les apports en *n*-alcools marins et terrigènes et les variations observées le long du canyon et sur ses levées, afin d'évaluer les voies de transport et de dépôt préférentiel.

Synthèse

Les deux études montrent que la marge continentale équatoriale africaine reçoit des apports mixtes en MO, marine et terrigène. Les sédiments présentent une signature terrigène fortement marquée sur le plateau continental comme en milieu profond.

Ces apports se font par le panache de surface et les courants de turbidité qui ont lieu dans le chenal. La MO sédimentaire marine et une fraction de celle terrigène sont liées au panache de surface. Les turbidites, quant à elles, présentent de fortes contributions en MO terrigène qu'elles transportent jusqu'aux plaines abyssales (>5000 m) à plusieurs centaines de kilomètres des côtes, ainsi qu'à des dizaines de kilomètres à l'extérieur du chenal, témoignant de l'intensité de ces événements. L'influence de la turbidite de mars 2001 est aussi visible dans le sédiment, tant par sa teneur en C_{org} double, que dans la très forte contribution des *n*-alcools terrigènes.

L'étude de la dégradation du matériel turbiditique montre l'importance des processus de diagenèse lors de ces apports turbiditiques. La comparaison du matériel turbiditique et du sédiment superficiel, prélevé 9 mois après, met en évidence des cinétiques différentes pour les *n*-alcools à courte chaîne carbonée d'origine marine et les *n*-alcools à longue chaîne carbonée d'origine terrestre. Les composés marins présentent des constantes de dégradation près de 3 fois plus élevées que celles des composés terrigènes. La MO marine est connue pour être plus

labile que la MO terrigène. Les apports turbiditiques influencent le métabolisme des organismes benthiques, qui à leur tour affectent la dégradation de cette MO. Cependant, il a été difficile de comparer nos résultats avec d'autres environnements, du fait de différences dans les protocoles méthodologiques pouvant induire des biais.

L'étude de la distribution des apports en MO marine au sédiment sur la radiale le long du chenal indique que ces apports sont liés au panache de surface du Zaïre, qui stimule la production primaire par des apports de silicates. Néanmoins, la forte turbidité de ces eaux semble gêner la croissance phytoplanctonique sur le plateau continental, pourtant plus proche de l'estuaire. La production marine est plus importante en s'éloignant des côtes, puis diminue légèrement avec la dilution du panache. L'étude des apports en matériel terrigène et de leur distribution sur le canyon et ses levées révèle la dynamique particulière des courants de turbidité dans le chenal. Elle montre que le matériel terrigène est, quant à lui, transporté par les courants de turbidité. Ceux-ci sont canalisés par le canyon depuis le plateau continental jusqu'aux plaines abyssales. La profonde incision du canyon dans l'estuaire réduit probablement la sédimentation du matériel terrigène sur le plateau. Le matériel organique s'accumule dans les lobes, mais étonnamment les apports terrigènes n'y sont pas plus importants. Lors de son trajet dans le chenal, une partie de ces flux déborde et sédimente sur les levées. Ces débordements n'ont peut-être pas lieu à chaque fois, expliquant les plus faibles apports en MO terrigène aux levées comparés à ceux de l'intérieur du chenal. De plus, le matériel qui déborde présente vraisemblablement des caractéristiques granulométriques différentes du matériel présent dans le chenal.

III.1 Terrestrial and marine *n*-alcohol inputs and degradation processes relating to a sudden turbidity current in the Zaire canyon¹

III.1.1 Introduction

A number of submarine canyons on modern shelves have been extensively studied (Puig *et al.*, 2003; Liu and Lin, 2004; Mullenbach *et al.*, 2004). Most of them are currently inactive due to the high sea level (e.g. Amazon). However, some are still active, and are thought to drive a substantial amount of terrigenous sediment, carried by the adjacent rivers to the deep sea, mainly *via* turbidity currents.

The Zaire deep-sea fan is one of the world's largest active canyons with an area of 330,000 km². The canyon extends westward off the Congo-Angola margin (eastern South Atlantic) for 760 km and connects the estuary directly to the abyssal plains. Evidences for the occurrence of turbidity currents in the Zaire canyon include submarine cable breaks at a frequency of ca. 60 per century (Heezen *et al.*, 1964) and the occurrence of >10-m thick fine-grained sediments in a core from a levee near the main channel taken at 3600 m water depth (van Weering and van Iperen, 1984).

One goal of the BIOZaire project, developed by IFREMER in collaboration with TOTAL, was to develop a multidisciplinary program in order to understand the structure and the functioning of deep-sea ecosystems of the west equatorial African margin (Fig. 1) in relation with their environment (Sibuet *et al.*, 2002). The origin (marine vs. terrigenous) of the sedimentary organic matter (OM) has a pronounced influence on the fauna (Dauwe *et al.*, 1998). Whereas in deep ocean sediments, the OM has a predominant marine origin, provided mainly by the primary production in the photic zone, continental margins receive two types of OM: pelagic and terrigenous. On the Congo-Angola margin, the huge amount of terrestrial OM (Wagner *et al.*, 2003), transported via the Zaire canyon and its associated turbidity currents, is thought to play a key role in the development of the fauna. Moreover, the latter is also affected by the degree of alteration of the OM. Fresh OM shows a greater energetic value for the fauna than already degraded OM.

¹ Treignier, C., Derenne, S., Saliot, A. 2006. Organic Geochemistry 37: 1170-1184

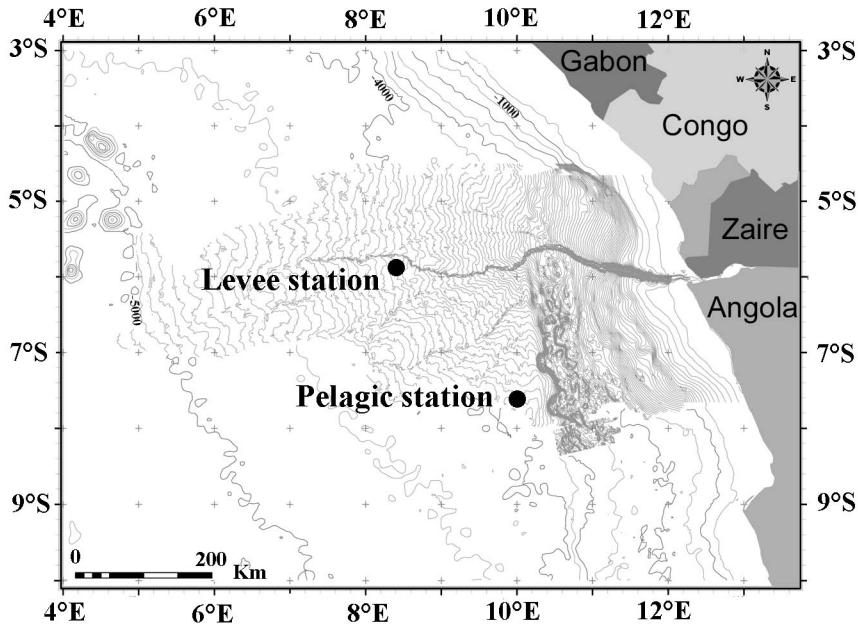


Fig. 1: Map of the Gabon, Congo, Angola margin showing the locations of the Levee and Pelagic stations, and the schematic profile across the channel-levee system around 4000 m water depth.

Near the Zaire River submarine canyon, sediment traps collected particles when a turbidity current was recorded (Khripounoff *et al.*, 2003), which is a rare opportunity to study the nature of this material. To the best of our knowledge, information about the nature of turbiditic OM of such a material is lacking. The main objective of the present paper is to provide insight into the nature of the turbiditic material using the saturated linear alcohol biomarkers (*n*-alcohols).

Compared to other lipid classes (e.g. non aromatic hydrocarbons, fatty acids), geochemical studies based on *n*-alcohols are still sparse. Although alcohol sources might be ambiguous as shown by Volkman *et al.* (1998), previous studies in various coastal environments have demonstrated that *n*-alcohols are useful biomarkers to differentiate marine and terrigenous inputs (Grimalt and Albaigés, 1990; Yunker *et al.*, 1995; Mudge and Norris, 1997; Fernandes *et al.*, 1999; Saliot *et al.*, 2002; Jeng *et al.*, 2003). Long-chain *n*-alcohols are reported in sediment samples receiving high continental inputs and exhibit distributions that resemble those found in higher plant cuticular wax esters (Fukushima and Ishiwatari, 1984). On the other hand, short-chain *n*-alcohols derive from marine and freshwater organisms.

The ratio of short- ($<\text{C}_{20}$) to long-chain ($>\text{C}_{22}$) *n*-alcohols is used to assess the predominance of marine or terrestrial inputs, and the ratio of odd to even carbon numbered

<C₂₀ *n*-alcohols is used to gauge the extent of alteration. In order to prove that the material collected by sediment traps, when the turbidity current was instrumentally recorded, came from its expansion over the channel flanks onto the levees, we compared its components, pelagic and terrigenous, with the material usually sinking in this area. This levee reference material was first compared with the material sinking in an area without any supposed influence of the Zaire plume and canyon. This was an attempt to also determine the transport pathways and the composition of the material carried along by the Zaire plume. Finally, the surface sediment of the levee was sampled before and after the turbidity current occurred, which enabled us to study the consequence of this turbiditic event on the sedimentary OM. Furthermore, we compared the compositions of the turbiditic material with the surface sediment collected after the turbiditic event in order to evaluate the degradation rate of such freshly deposited material.

III.1.2 Regional settings and sampling

III.1.2.1 Study area

The Zaire River is the second world largest river in terms of drainage area (3.7×10^6 km²) and water discharge (40,800 m³/s). However, it is only the 12th largest with respect to sediment discharge (42×10^6 tons/year; Meybeck and Ragu, 1996). The Dissolved Organic Carbon and Particulate Organic Carbon are 8.5 and 1.0 mg/L, respectively (Meybeck and Ragu, 1996). The low sediment discharge is due to the weak river slope and to the presence of several lakes trapping the suspended material. Only 5% of the latter load reaches the deep ocean, 95% being deposited in the estuary and continental shelf (Eisma and Kalf, 1984). The continental shelf in front of the Zaire River is narrow (100 km width), and the existence of a canyon from 30 km into the estuary downslope to the abyssal plains (>5000 m) creates a direct link between the river and the deep ocean. Estuaries with canyons penetrating well inside may transfer 6-8 times more material than systems with deltaic mouths. Additionally, in climatically stable regions, such as the tropics, about 25±10% of the sediment load may be transported to the deep sea (Wetzel, 1993). The Zaire deep-sea fan is one of the world's largest fan (330,000 km²) and a huge mud-rich turbidite system (Babonneau *et al.*, 2002). The present canyon/channel deeply incises the continental shelf and its slope, and is very meandering. The present active canyon extends 760 km westward off the Congo-Angola margin; but more than 80 inactive paleo-channels have been identified (Savoye *et al.*, 2000). The present day activity of the Zaire deep-sea fan was firstly documented by cable breaks

near the canyon between 500 and 2300 m (Heezen *et al.*, 1964), which were attributed to turbidity currents initiated by Zaire floods. It is not clear where those turbidity currents start and what causes them. Turbidity currents are supposed to remain within the channel all the way down, but in the meander section the upper part of the thick turbidity currents overflows the canyon flanks. In the lower part of the channel-levee system, at water depths about 4000 m, where our sampling was done, the channel width is around 400 m and the relief <200 m (Fig. 1) continually decreases downchannel. The sinuosity is high to moderate (Babonneau *et al.*, 2002). Levees have been constituted by overflow sedimentation of the turbidity currents on both sides of the channel. Their extent decreases from 50 to 10 km downslope.

III.1.2.2 Sampling

Sediment traps

A Levee station (Fig. 1) was chosen in order to study the expansion of the particles when turbidity currents occur within the canyon and overflow beyond the flanks onto the levees. This station (4000 m water depth), 18 km south-west of the channel on the levee, is located at the foot of the Congo-Angola continental margin, approximately 500 km from the Zaire River estuary (Khripounoff *et al.*, 2003). A second station (4000 m water depth), southeast of the Levee station was chosen as the Pelagic reference station. It is far from the influence of the deep-sea fan. Moorings were deployed by IFREMER at those 2 stations since January 2001 with two sediment traps (1 m², 24 cups poisoned with formol, sampling period of 14 days) attached at 30 m and 400 m above the bottom (ab).

At the Pelagic station, a mixture of particles collected by the 400 m trap from October to December 2003 was studied to obtain an integrated pelagic signal outside the Zaire deep-sea fan (“400 m Pelagic trap”).

At the Levee station, a particle sample from the 400 m trap mooring was chosen to study the sinking particles at this station when no turbidity current is recorded. This sample was an homogenised admixture of particles collected from April to June 2003, and therefore gave an integrated signal (“400 m Levee trap”).

In March 2001, a turbiditic episode was observed and described by Khripounoff *et al.* (2003). The mooring located within the channel was found floating at the sea surface. The anchor of this mooring had broken off. The current meter was broken and the turbidimeter was lost. However, the current meter data exhibited a velocity pulse together with an increased turbidity on 8th March 2001 (from 2.8/6.4 up to 121.4 cm/s). The sediment trap (30 m ab) of this channel mooring was found full of sediment.

Simultaneously, at the Levee station, particles were collected between 2nd and 12th March 2001 in the 400 m and 30 m traps as the turbidity current was observed in the Zaire channel on 8th March 2001 (“400 m Turbidite trap” and “30 m Turbidite trap”). The episode was estimated to last 3 days at the Levee station (9th to 12th March; Khripounoff *et al.* (2003)).

The integrated signals of the 400 m trap samples (“400 m Levee trap” and “400 m Pelagic trap”) were compared to investigate the influence of the plume. The 2 “Turbidite” samples were compared with the 400 m Levee trap to test their turbiditic origin.

Sediment

Sediment cores (ca. 25 cm long) were collected using a multiple corer (6.2 cm i.d.) at the Levee station during the first 2 BIOZaire cruises on R/V L’Atalante: BIOZaire 1 (BZ1, January 2001) and BIOZaire 2 (BZ2, December 2001). The cruises took place about 3 months before and 9 months after the turbiditic event. The cores were sectioned immediately upon retrieval into 0.5 cm slices from 0 to 5 cm depth, 1 cm slices from 5 to 10 cm and 2 cm slices below 10 cm depth. Each slice was wrapped in precombusted (450°C) aluminium foil, frozen on board at -20°C, and kept frozen until analyses. Surface sediments (0-0.5 cm), which characteristics are discussed here, were freeze-dried for total organic carbon (TOC) and biomarker analyses.

III.1.3 Analytical methods

III.1.3.1 Biomarker analyses

Sample preparation

The samples, presented in Table 1, were finely ground in a porcelain mortar and homogenised before analyses. Samples (2-3 g of sediment and ca. 150 mg of particles) were spiked with internal standards (*n*C₂₁OH, 5α-Androstan-3β-ol) before extraction. Lipids were ultrasonically extracted with a CH₂Cl₂/MeOH mixture (3/1, v/v) for 15 min. A volume of solvents to mass of sediment ratio of 4 was used except for the sediment traps, for which 10 mL of CH₂Cl₂/MeOH were used. The sediment was isolated from the lipid extract by centrifugation (3500 tr/min, 10 min). Samples were extracted 3 times; extracts were combined and concentrated with a rotary evaporator at T<30°C. After transmethylation (BF₃/MeOH 10%, 1h at 65°C) of an aliquot (1/5), the extract was fractionated on a column (6 mm i.d.) filled with 400-420 mg of silica gel (Merck 60), extracted with CH₂Cl₂ in Soxhlet and activated 1 h at 150°C. The separation into 5 lipid classes was performed by elution of

Chapitre III

*Table 1: Concentrations ($\mu\text{g/g}$ of dry sediment) of *n*-alcohols in the studied sediment traps and surface sediments ($n\text{C}_{21}\text{OH}$ is the internal standard; - stands for not detected).*

Sample	Sediment traps				Sediment		k (y^{-1})
	Without turbidite		During turbidite		Before turbidite	After turbidite	
	400 m Pelagic	400 m Levée	400 m Turbidite	30 m Turbidite	Levée (BZ1)	Levée (BZ2)	
Date of collection	Oct.- Dec. 2003	Ap.- June 2003	2- 12/03/01	2- 12/03/01	Jan. 2001	Dec. 2001	
TOC	7.2	9.4	7.6	4.24	1.2	2.2	0.9
<i>n</i> -alcools							
14	27.15	2.89	2.08	1.79	0.32	0.13	3.5
15	6.85	0.99	3.23	1.50	0.22	0.08	3.9
16	198.82	36.17	16.16	13.60	7.07	1.04	3.4
17	5.37	1.52	0.99	0.79	0.37	0.12	2.5
18	29.04	13.37	4.62	11.72	7.22	0.85	3.5
19	6.14	5.26	-	4.56	0.09	0.38	3.3
20	17.94	1.65	1.71	1.28	0.38	0.57	1.1
21							
22	5.91	2.12	0.57	4.65	-	2.74	0.7
23	2.34	0.89	1.15	1.24	0.22	0.69	0.8
24	5.25	1.66	0.42	8.12	1.07	4.94	0.7
25	1.09	0.52	0.20	1.52	0.24	0.87	0.7
26	8.86	2.88	0.51	11.71	1.50	6.28	0.8
27	0.56	0.38	-	1.67	0.26	0.99	0.7
28	0.88	4.67	0.62	14.01	3.89	6.90	0.9
29	0.00	6.72	4.48	2.70	0.25	1.35	0.9
30	16.54	7.25	4.87	12.28	2.96	5.91	1.0
31	-	2.32	2.42	1.59	0.22	0.99	0.6
32	4.33	3.48	0.55	9.21	1.35	4.20	1.0
33	-	0.43	-	1.25	0.28	0.52	1.2
34	-	0.68	-	3.88	0.47	1.62	1.2
35	-	-	-	-	-	0.48	
<C20	291.30	61.85	28.79	35.24	15.68	3.17	3.2
>C22	45.76	33.98	15.79	73.82	12.71	38.48	0.9
Total	337.06	95.84	44.58	109.07	28.39	41.65	
Short/Long	6.4	1.8	1.8	0.5	1.2	0.1	
Odd/Even	0.07	0.15	0.19	0.26	0.05	0.23	

solvents of increasing polarity. Non-aromatic hydrocarbons were obtained with hexane (3 mL), polyunsaturated hydrocarbons with toluene/hexane (1/9; 10 mL), methyl esters and ketones with ether/hexane (1/9; 10 mL), alcohols with ether/hexane (1/1; 15 mL), and polar lipids with ethyl acetate (10 mL) and MeOH (10 mL). Before analyses, the fraction containing the alcohols was treated with bis-trimethylsilyl-trifluoroacetanamide (BSTFA, 1 h at 80°C) to convert alcohol functions into their tri-methyl silyl homologues. The fraction was then evaporated to dryness and diluted in hexane for analyses.

Compound identification and quantification

Identification of the compounds contained in the alcohol fraction was performed on an Agilent 6890 gas chromatograph (on-column injection, ion source at 230°C) connected to a Agilent 5973N mass spectrometer (GC/MS). The GC was equipped with a DB5MS column (30 m x 0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness). Helium was the carrier gas (1.2 mL/min, constant flow). The oven temperature was programmed as follows: 60°C held for 1 min, 25°C/min to 100°C, 15°C/min to 150°C, 3°C/min to 300°C held for 60 min. The compounds were identified according to their mass spectra and the retention time of authentic standards.

Quantification of the compounds present in the BZ1 sediment sample and in the 30 m Turbidite trap sample was done after gas chromatography (GC) analysis performed on a Carlo Erba HRGC 5300 Mega Series. The quantification of the compounds present in the BZ2 sediment sample and in all the 400 m sediment trap samples was performed on a GC Agilent 6890. In both cases the injection was on-column; the flame ionisation detector was held at 320°C, and He was the carrier gas (1.2 mL/min, constant pressure). The GCs were equipped with a DB5 column (30 m x 0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness). The same oven temperature program was used as for GC/MS analysis. The quantification of each compound was made by comparison with the spiked internal standard (*n*C₂₁OH).

The reproducibility of our entire analysis (from extraction to quantification) was calculated from the quantification of the internal standards in different samples (n=6). The value was ± 13% and lied within the range of reported values by Neunlist *et al.* (2002) and Schefuß *et al.* (2004): 20 and 10%, respectively. Sadouni-Barbedette (2002), using the same protocol on surface sediments from the Black Sea, calculated the detection limit reaches 10⁻⁵ µg/g of dry sediment.

III.1.4 Results and discussion

III.1.4.1 Biomarkers: saturated linear alcohols

The total *n*-alcohol concentrations vary between 5.9 and 47.1 µg/g of TOC. *n*-Alcohols ranging from *n*C₁₄OH to *n*C₃₅OH are present in the extracts of all samples (Table 1). The chromatograms of 2 contrasted samples, 400 m Pelagic trap and 30 m Turbidite trap, are presented in Fig. 2. The *n*-alcohol distribution exhibits 2 modes with maxima at C₁₆ (or C₁₈) and C₃₀ (or C₂₈) (Fig. 3). The 2 modes (C₁₄ to C₂₀ and C₂₂ to C₃₅) display a strong predominance of even-over-odd chain length *n*-alcohols. Such a distribution reflects the contributions of planktonic organisms and higher plants in the settling material and in the sediment. The freshwater and marine plankton contribution is revealed by the C₁₄ to C₂₀ *n*-alcohols (<C₂₀), whereas the C₂₂ to C₃₅ *n*-alcohols (>C₂₂) indicate the higher plant inputs.

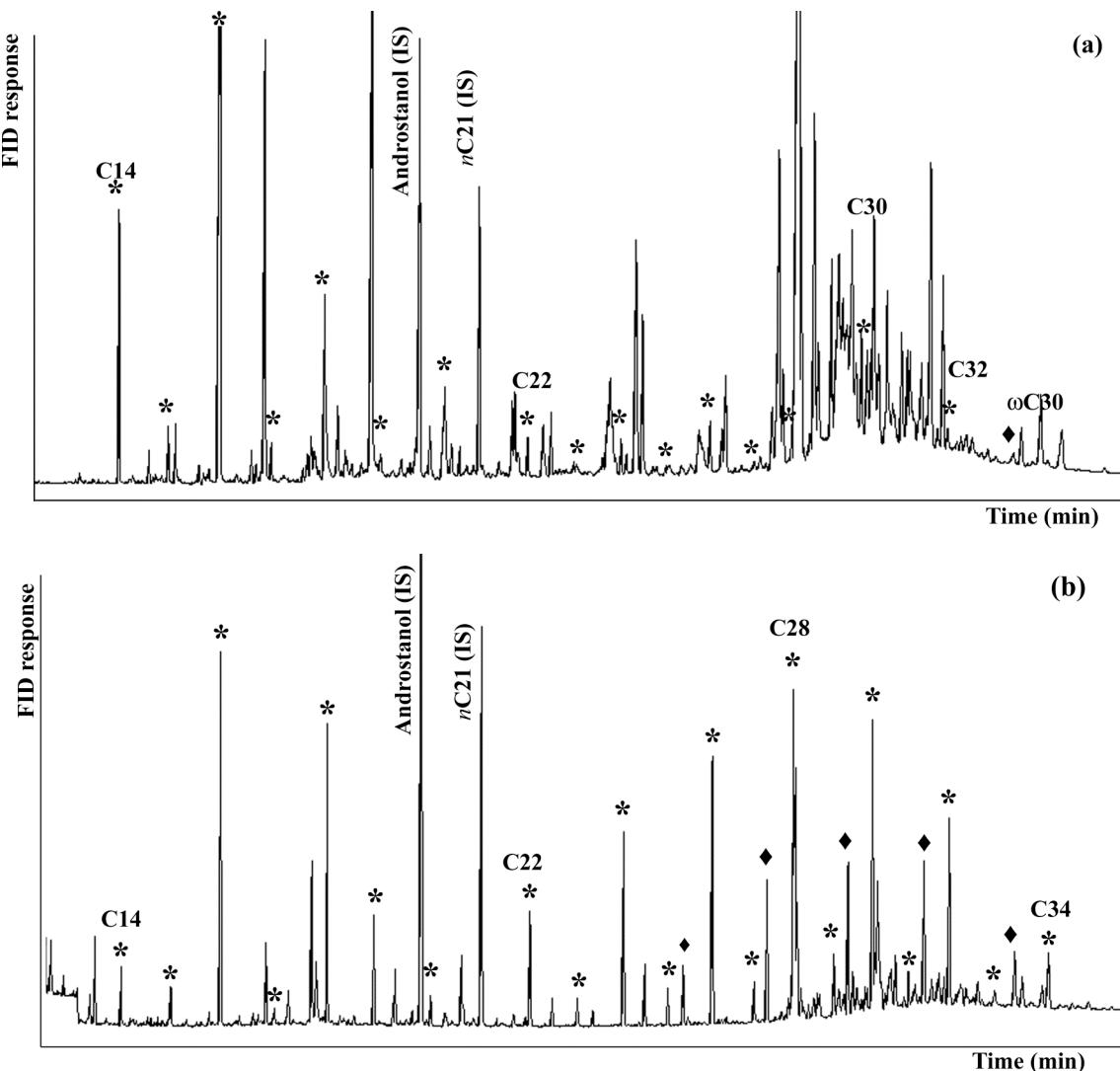


Fig. 2: Gas chromatograms of the F4 fraction of the extracts of the material from the 400 m Pelagic trap (a) and from the 30 m Turbidite trap (b), showing *n*-alcohols from C₁₄ to C₃₄ (*) and ω-hydroxy acid from C₂₂ to C₃₀ (♦) (IS= internal standard).

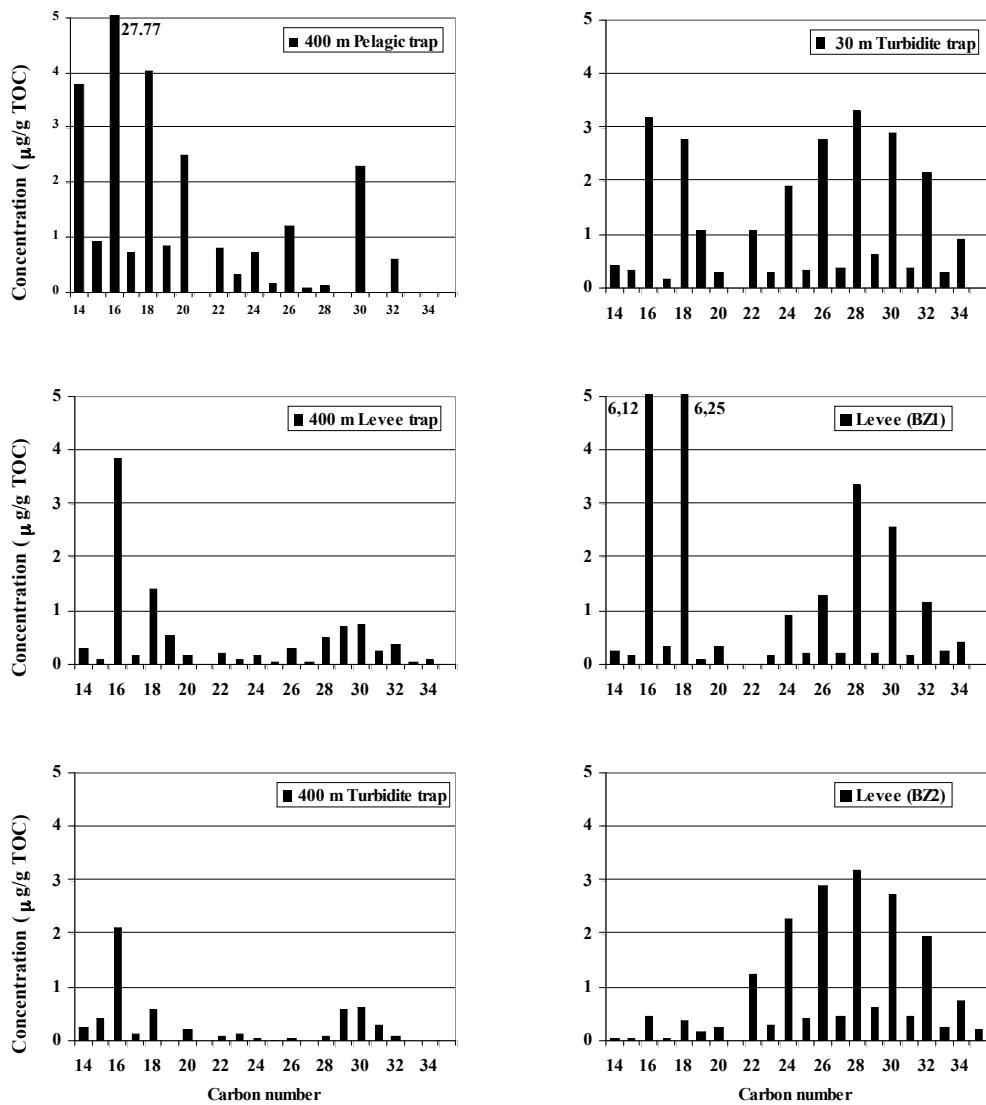


Fig. 3: *n*-Alcohol distributions ($\mu\text{g/g}$ of TOC) throughout the various samples.

We can reliably assume that <C₂₀ *n*-alcohols have mostly marine sources (phytoplankton, zooplankton and bacteria). Although some diatoms (*Melisora granulata* dominant together with green algae) have been observed in the Zaire River (Cadée, 1978), the primary production is low (Barreau, 1992), probably because of its turbid waters. Additionally, the river phytoplankton dies rapidly in the ocean at salinity around 20 (Cadée, 1978) and the aquatic OM is very labile and probably highly degraded before entering into the ocean. The source of the *nC*₂₀OH is ambiguous as it has also been reported in leaf waxes from the genus *Coincyia* (Mudge and Norris, 1997). Nevertheless, the *nC*₂₀OH abundance shows a strong correlation coefficient ($r^2=0.99$; Table 2) with the marine *nC*₁₆OH, but none with the *nC*₂₈OH ($r^2= -0.43$), suggesting a planktonic origin for this compound.

Cyanobacteria and some freshwater eustigmatophytes also produce >C₂₂ *n*-alcohols (Volkman *et al.*, 1998). Nevertheless, the presence of cyanobacteria in the study area has not been reported. In addition, the diatom *Chaetoceros spp* forms the bulk of the phytoplankton bloom within the plume (van Bennekom and Berger, 1984). We can reasonably assume that >C₂₂ *n*-alcohols originate from higher plants only. The *nC*₂₂OH, although found in high concentrations in Baltic Sea phytoplankton and in sediments presumably from an algal source (Volkman *et al.*, 1998), exhibits here a stronger correlation coefficient ($r^2=0.96$; Table 2) with the terrigenous *nC*₃₀OH than with the *nC*₁₆OH ($r^2=0.69$).

Two parameters derived from the *n*-alcohol distribution are used to assess their sources and their degree of alteration. The short/long chain *n*-alcohol ratio, $(\Sigma C_{14}-C_{20})/(\Sigma C_{22}-C_{35})$, after Fukushima and Ishiwatari (1984) and Mudge and Norris (1997), can be used for distinguishing the main contribution: values greater than 1 reveal the predominance of short-chain compounds of marine planktonic origin, whereas values smaller than 1 are indicative of the predominance of long-chain ones which originate from higher plants. Our odd/even ratio, drawn after Mudge and Norris (1997), is thus defined as the ratio of odd to even *n*-alcohols in the C₁₅-C₂₀ carbon range: $(\Sigma \text{odd } C_{15}-C_{19})/(\Sigma \text{even } C_{16}-C_{20})$. Odd carbon numbered *n*-alcohols are mainly produced by bacteria, whereas even carbon numbered *n*-alcohols derive from other organisms (Mudge and Duce, 2005). Thus, the odd/even ratio indicates the degree of alteration of the *n*-alcohols, and is a rough estimate of the bacterial biomass probably linked to bacterial activity.

Table 2: Matrix of correlation coefficients between single n-alcohols in sediment traps and surface sediments.

	14	15	16	17	18	19	20	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
1	0.920	0.997	0.988	0.915	0.634	0.999	0.702	0.890	0.258	0.332	0.387	-0.081	-0.427	-0.397	0.810	-0.523	0.086	-0.433	-0.368	-0.260	14
1	0.907	0.925	0.810	0.512	0.922	0.587	0.936	0.148	0.228	0.272	-0.185	-0.494	-0.235	0.744	-0.268	-0.007	-0.490	-0.396	-0.394	15	
1	0.994	0.931	0.665	0.994	0.688	0.878	0.688	0.226	0.308	0.360	-0.108	-0.441	-0.351	0.801	-0.500	0.072	-0.442	-0.390	-0.286	16	
1	0.944	0.700	0.982	0.676	0.898	0.196	0.290	0.337	-0.133	-0.449	-0.259	0.806	-0.412	0.068	-0.441	-0.396	-0.355	17			
1	0.845	0.901	0.717	0.826	0.301	0.406	0.448	0.023	-0.223	-0.212	0.851	-0.407	0.256	-0.207	-0.201	-0.509	18				
1	0.611	0.786	0.692	0.491	0.612	0.605	0.334	0.169	0.152	0.840	-0.036	0.577	0.208	0.174	-0.402	19					
1	0.700	0.890	0.262	0.332	0.388	0.080	-0.432	-0.418	0.805	-0.533	0.080	-0.440	-0.370	-0.238	20						
1	0.810	0.839	0.892	0.904	0.625	0.300	-0.274	0.963	-0.313	0.745	0.290	0.365	0.016	22							
1	0.430	0.516	0.540	0.121	-0.215	-0.151	0.904	-0.180	0.305	-0.210	-0.113	-0.274	23								
1	0.988	0.987	0.938	0.725	-0.343	0.713	-0.262	0.940	0.698	0.778	0.222	24									
1	0.995	0.907	0.638	-0.258	0.789	-0.212	0.952	0.671	0.741	0.126	25										
1	0.886	0.649	-0.342	0.810	-0.299	0.929	0.628	0.704	0.110	26											
1	0.913	-0.191	0.462	-0.090	0.957	0.892	0.938	0.281	27												
1	0.035	0.148	0.132	0.855	0.996	0.988	0.172	28													
1	-0.243	0.935	-0.075	0.101	0.010	-0.230	29														
1	-0.303	0.635	0.150	0.220	-0.229	30															
1	-0.036	0.183	0.143	-0.125	31																
1	0.853	0.882	0.056	0.32																	
1	0.982	0.109	0.33																		
1	0.168	34																			
1	35																				

Sediment traps

The 400 m Pelagic trap distribution clearly exhibits the predominance of the $<\text{C}_{20}$ *n*-alcohols (Fig. 4), which account for 85% of the total *n*-alcohols (47.1 µg/g TOC) detected in the trap sample. This leads to the high short/long ratio (6.4). The odd/even ratio has a very low value (0.07). Additionally, branched alcohols (C_{15} and C_{17}) are present, accounting for 28% of the $<\text{C}_{20}$ *n*-alcohols. Such a high short/long ratio is indicative of major marine plankton inputs. However, a value less than 100% suggests that our “Pelagic reference” is likely to include terrestrial material. This can be explained by the broad extent of the Zaire River plume (5°E to 13°E and 3°S to 11°S), which probably carries loads of fine terrestrial particles to distal settings. According to the map drawn by van Bennekom and Berger (1984) from surface salinity observations, this “Pelagic reference” station is located within the Zaire River plume (surface salinity between 30 and 32). Therefore, $>\text{C}_{22}$ *n*-alcohols derived from higher plants are probably brought so far by the Zaire River plume. The low odd/even ratio suggests a minor microbial activity, i.e. fresh OM inputs, despite the important contribution of branched *n*-alcohols.

The material collected by the 400 m Levee trap contains fewer *n*-alcohols (10.2 µg/g TOC) than the 400 m Pelagic trap. The short/long ratio hardly reaches 1.8, while the odd/even ratio is 0.15. The much smaller $<\text{C}_{20}$ *n*-alcohol concentration detected at the Levee might be due to a lower primary production because of the turbidity of the surface waters (visual observation and SeaWiFS attenuation coefficient maps). More surprising is the $>\text{C}_{22}$ *n*-alcohol concentration, which is less than half of the Pelagic trap (Fig. 4). It might be due to the difference in the time sampling (autumn vs. spring). Nevertheless, only weak interannual and seasonal variations were observed in the Zaire River discharge (Olivry *et al.*, 1988). We have not yet any explanation for this observation as the plume is oriented NNW according to the hydrography. However, comparing the short/long ratios of both samples, the 400 m Levee trap exhibits a much greater terrestrial contribution based on the *n*-alcohols than the Pelagic trap (1.8 vs. 6.4), such that the influence of the plume appears to be higher at the Levee station, straight in the estuary and canyon axis, than South of it. The slightly higher odd/even value might suggest that the *n*-alcohols are more degraded at the Levee station than at the Pelagic station.

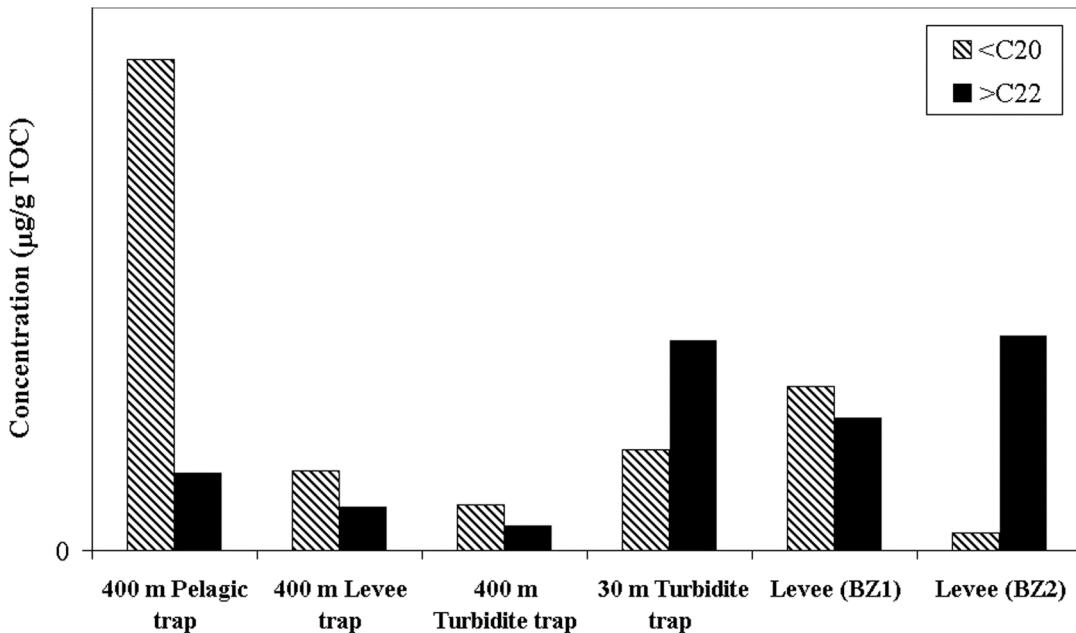


Fig. 4 : $<C_{20}$ and $>C_{22}$ n-alcohol concentrations ($\mu\text{g/g}$ of TOC) throughout the samples.

n-Alcohols (5.9 $\mu\text{g/g}$ TOC) in the 400 m Turbidite trap sample account for ca. 50% of the amount of those of the 400 m Levee trap. The $>C_{22}$ *n*-alcohols comprise 35% of the total *n*-alcohols. In both 400 m trap samples collected at the Levee, similar values of 1.8 and 0.19 are obtained for the short/long ratio and the odd/even ratio, respectively. Only the branched C₁₇ *n*-alcohol is present in small amount (7% of $<C_{20}$ *n*-alcohols) in this sample. The particles collected at 400 m ab during the turbiditic event (400 m Turbidite) show the same composition as the ones collected when no turbidity current was recorded (400 m Levee). The turbidity current has no influence on the material collected in the trap 400 m ab. The odd/even ratio, close to the 400 m Levee reference trap, supports a strong similarity between both samples. The presence of the C₁₇ branched alcohol gives further evidence of bacterial activity. Additionally, the results suggest a small variability of the Zaire River inputs through its plume.

In the 30 m Turbidite trap sample, 25.7 $\mu\text{g/g}$ TOC of *n*-alcohols are detected (5 times more than the *n*-alcohols identified in the 400 m Turbidite trap). This sample differs from the above 400 m trap in quantities (more $<C_{20}$ and $>C_{22}$ *n*-alcohols) and in composition. The $<C_{20}$ *n*-alcohols are minor, such that the short/long ratio hardly reaches 0.5. In contrast to the previous samples the *n*-alcohol distribution exhibits a maximum of long-chain compounds in C₂₈ instead of C₃₀ (Fig. 3). The odd/even ratio reaches 0.26. The decrease in the short/long

ratio can reflect the preferential degradation of the $<\text{C}_{20}$ *n*-alcohols. However, this lower value in the 30 m Turbidite trap compared with the 400 m Turbidite value cannot be explained by the early diagenesis occurring in the oxic water column as more material is detected in the 30 m trap. The particles collected in the 30 m trap are different from the particles sinking from the surface waters and collected in the 400 m trap. The turbidity current explains the presence of these particles. The 30 m trap did collect material from the turbiditic overflow.

The difference between the 2 traps is particularly clear when looking at the biomarker fluxes, which are 2 orders of magnitude higher in the shallower trap. The $<\text{C}_{20}$ *n*-alcohol fluxes were 1.6 and 115.6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ for the 400 m and 30 m trap, respectively, whereas for the $>\text{C}_{22}$ *n*-alcohols they were 0.9 and 242.1 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$. Additionally, in the 30 m trap, the *n*-alcohols are the most degraded of all the samples with the highest odd/even value. The shift observed in the $>\text{C}_{22}$ *n*-alcohols maximum may reflect different terrestrial material but, most probably, confirms the stronger degree of alteration. The specific origin of the 30 m Turbidite trap sample is also attested by the analyses performed by Khripounoff *et al.* (2003). This trap is different from the preceding one, and contains much more material (3280 vs. 97 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$, respectively) with a huge amount of silty quartz and plant fragments. The concentrations of Al and Fe are high, whereas low Ca concentrations are detected due to the small amount of calcareous plankton.

Sediment

In the BZ1 Levee surface sediment the short/long ratio (1.2) indicates that the proportions of terrestrial and marine material are similar (13.6 and 11.0 $\mu\text{g/g}$ TOC for $<\text{C}_{20}$ and of $>\text{C}_{22}$ *n*-alcohols, respectively). The *n*-alcohol distribution reaches maxima at C₁₈ and C₂₈. The odd/even ratio is very low (0.05). The branched C₁₅ and C₁₇ *n*-alcohols identified account for only 2% of the $<\text{C}_{20}$. The terrigenous fraction based on *n*-alcohol calculation (45%) is in the same range as the 60% estimated by Wagner *et al.* (2003) at the base of the Congo fan (3970 m water depth). Their evaluation is based on maceral analysis. Our low odd/even value is indicative of a weak microbial degradation and is consistent with the presence of labile organic fraction inferred from the low inertite/vitrinite ratios (0.05) and high hydrogen indices (up to 560mg HC/g TOC) in surface sediments from the Zaire fan (Wagner *et al.*, 2003). However, the authors also point out the contribution of non-reactive OM to the modern Zaire deep sea fan deposits via high Tmax in Rock Eval pyrolysis as well as high vanillyl acid to aldehyde ratios.

The turbidity current recorded by the lower sediment trap at the Levee station can also be observed in the BZ2 surface sediment. Indeed, the TOC content of the BZ2 surface sediment (2.2%) is twice that of the BZ1 Levee surface sediment (1.2%, see Table 1). The difference in TOC contents between the 2 surface sediments does not appear to be due to a local heterogeneity of the sediment, since the TOC depth profiles are quite comparable between BZ1 and BZ2 below 1.5 cm down to 22 cm depth (data not shown). In the BZ2 surficial sediment the *n*-alcohol maxima are reached at C₁₆ and C₂₈. After the turbidity current overflow, the composition of the *n*-alcohols is greatly different: the amount of <C₂₀ *n*-alcohols dramatically decreases, whereas the >C₂₂ *n*-alcohols exhibit a 2-fold increase in the BZ2 surface sediment (µg/g TOC) compared with the BZ1 surface sediment (Fig. 4). The short/long ratio reaches only 0.1. The terrigenous *n*-alcohols represent 92% of the *n*-alcohols. The BZ2 sediment short/long ratio is actually much closer to the 30 m Turbidite trap value (0.5). Furthermore, the odd/even ratio (0.23) in the BZ2 sediment is similar to that of the 30 m Turbidite (0.26). Additionally, the maxima at C₂₈ observed in the 30 m Turbidite trap as well as in both surficial sediments support that the levees are built from the turbiditic material.

III.1.4.2 Degradation processes

The quantities of >C₂₂ *n*-alcohols in the BZ2 surface sediment and in the 30 m trap are similar, whereas fewer <C₂₀ *n*-alcohols have been detected in the BZ2 surface sediment (µg/g of TOC). Additionally, no difference in the *n*-alcohol distribution is observed. Unnormalised concentrations (µg/g of dry sediment) exhibit a decrease of both <C₂₀ and >C₂₂ *n*-alcohols.

After settling onto the levee, the turbiditic material undergoes degradation in the surficial sediment. Both types of *n*-alcohols, marine and terrestrial, are altered. However, the >C₂₂ *n*-alcohols seem to degrade at the same rate as the bulk TOC, unlike the <C₂₀ *n*-alcohols. Surprisingly, the odd/even ratio does not vary, expressing the absence of further bacterial degradation.

To ensure the difference between marine and terrestrial compounds towards degradation, the degradation extents and constants were first calculated for single *n*-alcohol.

Degradation extents

The short-chain *n*-alcohols from *n*C₁₄ to *n*C₁₉ exhibit similar degradation extents: 85-95% were degraded between the 30 m trap and the BZ2 surface sediment. The degradation extent of the *n*C₂₀OH is much smaller (55%), and lies within the range of the long-chain *n*-alcohols (>C₂₂; 41-59%). Marine *n*-alcohols, whose chain-length is <C₁₉, are therefore considerably

more degraded than the terrigenous ones ($>\text{C}_{22}$). Their degradation extents reach in average 92 and 47%, respectively. If the total *n*-alcohols are considered, 62% were degraded, which is slightly higher than the marine biomarkers but less than the terrigenous *n*-alcohols. Prahl *et al.* (1997) found that 40 and 90% of terrestrial and marine OC, respectively, were removed from the initial turbidite by oxidation process. They estimated the terrestrial OC contribution from the long-chain *n*-alkanes.

The stronger alteration of the $<\text{C}_{19}$ *n*-alcohols suggests a greater lability of *n*-alcohols originating from marine organisms and the selective preservation of higher plant derived compounds. Higher plant lipids generally exhibit a better resistance against oxidation. This is related to their structure, since land-plant derived material is incorporated into macromolecular structures.

Comparing an oxidised turbidite layer with an unoxidised one from the Madeira Abyssal Plain, Hoefs *et al.* (2002) found better preservation factors for the $n\text{C}_{18}\text{OH}$ than for long-chain *n*-alcohols, which is not in agreement with the present study. Furthermore, they calculated that >90% of the total *n*-alcohols (C_{16} to C_{30}) in the free lipid fraction were degraded under postdepositional oxic conditions. Their value is greater than our estimated one (62%). The average sediment they considered was made of 94% of $>\text{C}_{22}$ *n*-alcohols, which is far higher than the 68% of $>\text{C}_{22}$ *n*-alcohols detected in our initial material. The composition therefore cannot explain the greater degree of degradation they calculated; the oxygen exposure time estimated to be 8 ky might be a reason for the extensive degradation the authors observed. In the present study the turbidite material was newly deposited, and has been exposed at the sediment surface of the Levee for a few months only. Nevertheless, the precise origin of the turbidite particles is still unclear (head of the canyon, canyon sediment or walls); therefore the age of the particles is unknown. The particles might have suffered various deposition-resuspension processes, but as turbidites regularly occur, the particles might be supposed younger than 8 ky.

Degradation kinetics

From logarithmic linear regression, Jeng *et al.* (1997) evaluated a value of the degradation constant of 0.010 y^{-1} for total *n*-alcohols (C_{14} to C_{28}) in the free lipid fraction analysed in 4-cm slices of a 36-cm long core. The core was taken in the Taiwan continental slope in ~350 water depth. The authors also reported first-order degradation rate constants, with the same order of magnitude as their own value, from different studies in various environments: anoxic sediments from the Black Sea (2100 m water column; Sun and Wakeham (1994)), sediments

from Cape Lookout Bight (10 m oxygenated water column; Canuel and Martens (1996)) and sediments from the Peru upwelling area (250 m water column with an oxygen minimum zone; Sun and Wakeham (1994)). We also calculated similar degradation constants between surface sediment and a deeper layer (16 years old) from a sediment core taken in the Santa Barbara Basin using the data reported by Lajat *et al.* (1989). The degradation constants of total free sterols and cholesterol reach 0.074 and 0.088 y^{-1} , respectively. This simple first-order kinetic approach is widely used to examine bulk and individual biochemical fractions during degradative processes (Harvey and Macko, 1997; Grossi *et al.*, 2001).

Assuming first-order kinetics for degradation, the degradation constant k of each *n*-alcohol is estimated (Equation 1; Table 1).

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (1)$$

Where C is the lipid concentration at t (i.e. in the BZ2 surficial sediment)

C_0 is the initial lipid concentration (i.e. in the 30 m Turbidite trap)

k is the apparent rate constant (y^{-1})

t is the time (0.75 year i.e. 9 months)

We acknowledge the limitation of our calculations as we only have a single point, 9 months after the settling of the turbiditic material. The degradation constants are likely higher initially as the processes are more intense, and as the reactivity of some lipids decreases overtime since deposition. However, our calculation gives a rough estimate of the integrated degradation rate.

As for the degradation extents, we find the same two groups of compounds. The nC_{14} to $nC_{19}OH$ have close constants, which lay within the range 2.5-3.9 y^{-1} (Table 1). Long-chain *n*-alcohols ($>C_{22}$) show constants between 0.6 and 1.2 y^{-1} . The average degradation constant reaches 3.4 y^{-1} for the C_{14} - C_{19} *n*-alcohols, while it is 0.9 y^{-1} for the $>C_{22}$ *n*-alcohols. As for the degradation extents, the $nC_{20}OH$ degradation constant is much smaller (1.1 y^{-1}) than for other short-chain *n*-alcohols, suggesting mixed sources for this compound. If the bulk total *n*-alcohols are considered, it leads to a constant of 1.3 y^{-1} . The total *n*-alcohol degradation constant is slightly higher than that of the marine *n*-alcohols, but lower than the terrigenous biomarkers constant. The $nC_{20}OH$ behaves similarly as all $>C_{22}$ *n*-alcohols towards degradation. In addition to the excellent correlation coefficient between the $nC_{20}OH$ and the $nC_{16}OH$ we previously noticed ($r^2=0.99$), the $nC_{20}OH$ also exhibits a good correlation coefficient with the $nC_{30}OH$ ($r^2=0.81$; Table 2). Therefore, its origin may be doubtful. The source might be a determining factor of the compound lability towards degradation processes.

The marine *n*-alcohols degrade swiftly compared with the terrigenous one. Some previous studies in various environments reached similar conclusions on the selective degradation of biomarkers (Canuel and Martens (1996) and references therein), but others not (Sun and Wakeham, 1994).

Our constants are 2 orders of magnitude greater than all the values reported for total *n*-alcohols by Jeng *et al.* (1997). We calculated degradation rate constants of single *n*-alcohol (C_{14} to C_{28}), using the concentrations in the extractable form for the top two sections (0-4 and 4-8 cm) of Jeng's study. We considered a depth of 4 cm and a sedimentation rate of 0.33 cm/y. C_{14} - C_{18} *n*-alcohols exhibit degradation constants in the range 0.048-0.072 y^{-1} with an average value of 0.064 y^{-1} . The data for C_{20} - C_{28} *n*-alcohols are more difficult to interpret, as some compounds ($nC_{21}OH$, $nC_{22}OH$, $nC_{25}OH$) seem to be produced *in-situ*. However, the range of these long-chain compounds is 0.012-0.067 y^{-1} with an average at 0.042 y^{-1} . As in the present study, short-chain *n*-alcohols deriving from aquatic organisms degrade faster than long-chain *n*-alcohols of terrestrial origin. When 2 types of *n*-alcohols are considered, according to their chain length i.e. origin, our values still remain 20-50 times higher than Jeng's study.

What could explain such high degradation rate constants, i.e. very intensive early diagenesis?

- a) The origin of the OM does not appear a reasonable argument. In the Peru upwelling area, where the OM mainly derives from the phytoplanktonic production and is very labile, the constant is 1-2 order of magnitude smaller than our estimated constant (Jeng *et al.*, 1997).
- b) Neither the precise origin of the turbidite nor the age of its material is known. Despite possible numerous deposition-resuspension processes, the material of the present study might have been less exposed to oxygen, and less incorporated into the macromolecular matrix, which would protect compounds from microbial attack.
- c) The sudden income of turbiditic material may have induced a change in the fauna (bacteria, macro- and meiofauna) or stimulated it. Indeed, a phenomenon, called priming effect, has been reported for soils: fresh OM addition has been reported to enhance the OM decomposition rate by a factor of 2 (Fontaine *et al.*, 2003).
- d) Moreover, in biologically reworked sediments the apparent reactivity of lipids is generally much higher than in non-bioturbated (anoxic) sediments (Grossi *et al.*, 2003). The study carried out by Ingalls *et al.* (2000) proved that the deposit-feeding

bivalve, *Yoldia limatula*, significantly increased the rate and extent of degradation of Chl *a*, presumably representative of the labile organic fraction. Physical and biological mixing processes transport the freshly deposited material from the surface to the deeper sediments. They modify the physical, biological and chemical properties of the sediment. For example, macrofaunal activities cause sediment reworking, oscillation of the oxygen penetration depth, irrigation of burrows and grazing, and influence the microbial communities. Both processes play a key role in the OM cycle by inducing a shift in the surficial concentration from fresh OM to altered OM from deeper sediment (Sun and Wakeham, 1994; Canuel and Martens, 1996; Grossi *et al.*, 2003; Sun and Dai, 2005).

- e) Our calculation strongly differs from the one of Jeng and co-workers and the previous studies they reported. Their calculations are based on sediment profile modeling. This method is based on data analysed from a material buried in sediment. This material is already partly degraded and thus more resistant towards degradation. The fluid layer of suspended particles above the real sediment/water interface (so-called the fluffy layer) may escape when sediment cores are sampled. Assuming that the material collected in the 30 m Turbidite trap has the composition of the initial turbiditic material means that our calculation includes the freshly deposited material and therefore the early diagenesis which is intense in the surficial sediment. Indeed, decomposition rates of Chl *a* in surface sediment decrease exponentially with depth (Ingalls *et al.*, 2000). In bioturbated coastal sediment after a 63-day incubation with a microalgal cake on top, Grossi *et al.* (2003) report degradation rate constants of 6.6 and 3.7 y^{-1} for C₃₀ and C₃₂ diols, respectively. The data of the present study are consistent with those incubation results, despite the difference between the compounds. Such incubation studies involve fresh material, while the material supplied by the turbidity current is potentially altered. However, Khripounoff *et al.* (2003) report the presence of plant fragments in the lowest sediment trap sample collected during the turbiditic event. Degradation rate constants obtained from down-core modeling are generally underestimated compared to kinetics due to the difficulties to determine the initial concentration of compounds deposited (Canuel and Martens, 1996; Grossi *et al.*, 2003). It seems to us that the most likely reason of the huge difference between the studies cited derives from the calculation.

III.1.5 Conclusions

The sedimentary systems on the West African continental margin are influenced by the organic matter inputs, both pelagic and terrigenous *via* the Zaire River plume and the Zaire submarine canyon system, which is still very active. Within the BIOZaire framework, we had the rare opportunity to record a turbiditic event within the channel at ~ 4000 m water depth and to collect some samples of the material that overflowed the channel walls. It is unclear where and how the submarine avalanche initiated in the Zaire canyon. However, the strong link between the Zaire River and the deep-sea sediments was shown *via* this turbidity current composition. Turbidity currents carry huge amounts of material down the deep sea several hundred kilometres off the shelf and up to several tens of kilometers outside the channel. The turbidite overflow particles remain confined above the bottom in a <400-m thick layer. This material contains an important proportion of terrigenous *n*-alcohols.

The organic matter of the turbiditic overflow has a strong terrigenous signal compared with the composition of the particles sinking from surface waters. Its influence is also visible in the surficial sediments of the channel levees, in the TOC content as well as in the *n*-alcohol composition. These regular inputs are suspected to sustain the particular ecosystem encountered in the abyssal plains of the Congo-Angola Margin. The organic matter quantity and quality (marine vs. terrestrial and fresh vs. degraded) might influence the development of the benthic fauna. On the other hand, the benthic macrofauna also affects the organic matter in sediments by bioturbation.

The organic matter delivered by the turbidity currents is already much altered. Nevertheless, it is further degraded within the top sediment. Our degradation rate constants compare better with incubation experiments than with down-core modelling. The early diagenesis in the fluffy layer and in the 0.5-cm thick surficial sediment is very intense, despite the predominance of terrigenous compounds resistant towards degradation.

III.2 Distribution of terrestrial and marine *n*-alcohols in surficial sediments along the Zaire canyon (South-East Atlantic)²

III.2.1 Introduction

Continental shelves and margins receive high amounts of terrestrial Organic Carbon (OC), especially those adjacent to major rivers. The allochthonous fluvial inputs reach approximately 0.4 Gt C/yr deriving mainly from the vascular plants, with 0.15 Gt/yr as particulate forms of OC. Estimation of the terrestrial organic matter (OM) proportion and fate in the marine sediments are necessary for assessing the global OC budgets (Hedges et al., 1997; Benner, 2004; Burdige, 2005). Furthermore, the assumption that the terrestrial material deposition is restricted to the estuaries and continental shelf has been questioned (Wagner et al., 2003). The transfer of terrestrial OM of the world's largest rivers is therefore of utmost importance. It is particularly true for rivers linked to a submarine canyon, as they might transport the terrestrial material further seaward. Most of the canyons are nowadays inactive, such as the Amazon, due to the sea level highstand during the Holocene. In contrast, some canyons are locations of still active sediment transport downslope (Liu and Lin, 2004). Nevertheless, the processes occurring within channels remain poorly understood (Mullenbach et al., 2004).

In the South Atlantic, the Zaire and Niger rivers are the main suppliers of sediment to the eastern equatorial part and the Amazon to the western part. The Zaire River main characteristic is its connection to a canyon, which deeply incises the Equatorial West African margin down to the abyssal depths and is currently active. Terrestrial sediments are fed into the submarine canyon and transferred downchannel mainly by turbidity currents. The associated deep-sea fan extends 760 km seaward (Babonneau et al., 2002). The area below the huge Zaire plume is strongly affected by terrigenous material inputs: since the Upper Cretaceous, essentially terrigenous sediments have been accumulated (Schefuß et al., 2001; Babonneau et al., 2002; Bentahila et al., 2006). The terrigenous inputs to the abyssal depths via turbidity currents are thought to be linked to the water column permanent anomalies observed along the West African margin between 3° and 6°S around 4000 m isobath: O₂ enrichment anticorrelated to silicate and nitrate deficiency. Braga et al. (2004) and

² Treignier, C., Derenne, S., Saliot, A. 2006b. Submitted to Organic Geochemistry

Khrripounoff et al. (2003) suggest that it may be likely as the Zaire cone coincides with the area of the strongest anomalies reported. The latter are supposed to originate in the remineralisation of the material carried by turbidity currents. Such an observation is unique and has not been reported for the Amazon.

Load studies in the area of the Zaire deep-sea fan are devoted to paleoceanographic reconstruction of marine assemblages and terrestrial inputs to the region (e.g. Holtvoeth et al. 2001; Schefuß et al. 2001; Wagner et al. 2003). However, the actual origins of OM inputs as well as their dynamics are of high interest (Bentahila et al., 2006). The Zaire canyon is a location of utmost interest for the study of terrigenous OC transfer. The BIOZaire project, scientific and technical collaboration between IFREMER and TOTAL (Sibuet et al., 2002), focuses on the study of the deep-sea ecosystems in relation with the physical and chemical characteristics of their environment on the Atlantic continental margin off Angola, Congo and Gabon (Fig. 1). Within the framework, our goal is to characterise the OM sources and sediment composition. The sampling strategy of the third BIOZaire cruise on board R/V L'Atalante aimed at evaluating the spatial variability of the inputs of OM through pelagic fluxes and turbidity currents. Sediment cores were recovered at various locations along the Zaire canyon thalweg and on its adjacent levees.

Among the different biomarker classes used for studying OM sources, geochemical studies based on *n*-alcohols are sparse (Mudge and Norris, 1997; Fernandes et al., 1999; Jeng et al., 2003). However, *n*-alcohols are useful biomarkers for distinguishing the marine and terrestrial components (Fukushima and Ishiwatari, 1984). Briefly, long chain *n*-alcohols are abundantly found in higher plant waxes, whereas short chain ones derive from the aquatic organisms.

The present paper compares the marine and terrigenous OM inputs throughout the surficial sediments using the *n*-alcohol composition, and discusses them in terms of transport pathways (plume and turbidity currents) and preferential deposition (canyon and levees). We examine two factors, grain size and overspill, that might influence the dispersion of terrigenous components of turbidity current OM.

III.2.2 Study Area

III.2.2.1 The Zaire River

The sediment to the canyon and deep-sea fan is mainly fed by the Zaire River (van Weering and van Iperen, 1984). The Zaire River is the second world largest river in terms of drainage area (3.7×10^6 km 2) and water discharge (40,800 m 3 /s). However, it is only the 12th largest

with respect to the sediment discharge of 42×10^6 tons/year (Meybeck and Ragu, 1996). The Dissolved Organic Carbon and Particulate Organic Carbon inputs are 10.2 and 2.8×10^6 tons/year, respectively (Dagg et al., 2004). The low sediment discharge is due to the weak river slope and to the presence of several lakes trapping the suspended material. Only 5% of the latter load reaches the deep ocean, 95% being deposited in the estuary and continental shelf (Eisma and Kalf, 1984). Rivers with canyons penetrating well inside the estuaries may transfer 6-8 times more material than systems with deltaic mouths (Wetzel, 1993).

III.2.2.2 The Zaire canyon and deep-sea fan

The deep-sea fan associated to the Zaire submarine canyon is one of the world's largest ($330,000 \text{ km}^2$, $0.7 \times 10^6 \text{ km}^3$) and a huge mud-rich turbidite system extending westwards, up to 760 km offshore the West African margin (Gulf of Guinea, South-East Atlantic). The submarine canyon deeply incises the narrow Congo-Angola continental shelf (<100 km width), and penetrates 30 km inside the Zaire River estuary, creating thus a direct connection between the river and the abyssal depths (>5000 m; Fig.1). The deep incision, whose origin is not yet completely understood, influences the transfer of terrestrial material downslope.

The active and most recent channel is situated in the axial part of the deep-sea fan (Babonneau et al., 2002). Beside this main channel, more than 80 inactive paleo-channels are identified diverging North and South (Savoye et al., 2000). The morphology of the present active channel system is described in details by Babonneau et al. (2002). The true channel length is estimated around 1200 km maximum. Briefly, the Zaire submarine channel system encompasses 3 zones: the Zaire canyon, the channel/levee system and a distal lobe complex. The canyon incision of the continental shelf and upper slope is straight westward, and up to 15 km wide and 1300 m deep at the shelf break (~200 m water depth). In the upper fan valley the width and relief of the channel decrease downslope to 6-7 km and 250 m at 3000 m, respectively. In the lower fan valley the channel width is around 1.5 km when the relief still diminishes as the slope. The distal lobes complex is the abyssal area where the system terminates and the slope is <1.5 m/km. It is constituted of 4 distinct lobes.

The canyon activity is firstly documented by cable breaks between 500 and 2300 m (Heezen et al., 1964). Later studies confirm the occurrence of turbidity currents: >10-m thick fine-grained sediments on a levee near the main channel (van Weering and van Iperen, 1984), absence of hemipelagic deposits on the axial part of the fan (Droz et al., 1996), and ^{14}C measurements on wood fragments (Migeon et al., 2004). Heezen and co-workers estimate in 1964 turbidity currents to regularly occur (~60/century), probably triggered by the Zaire River

floods. Khripounoff et al. (2003) report a turbidity current in March 2001, recorded by current meters and turbidimeters installed on a mooring deployed in the channel (~4000 m). Such a direct observation is rare and the analyses carried out demonstrated the terrestrial origin of the turbiditic material (Khripounoff et al., 2003). Furthermore, material from the turbidity expansion over the channel flanks was collected by sediment traps of the mooring deployed on the southern levee.

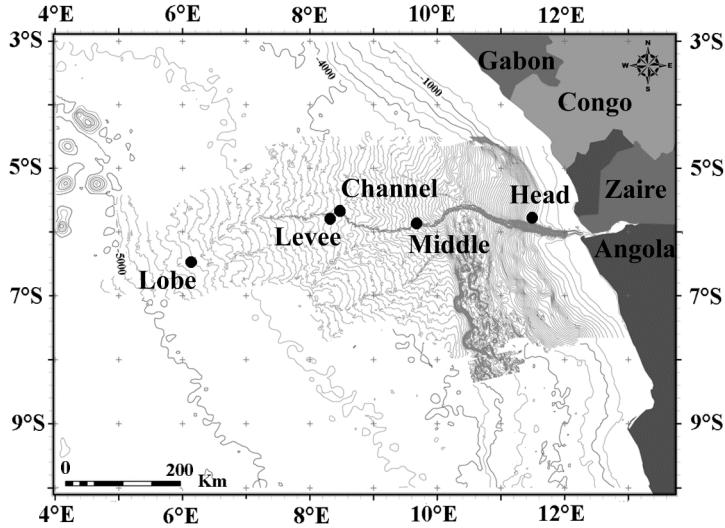


Fig. 1: Map of the Congo-Angola margin showing the geographical position of the sampling stations.

III.2.3 Materials and methods

III.2.3.1 Sampling

Five 25-cm long sediment cores obtained during the BIOZaire 3 cruise (BZ3, 12 December 2003 – 10 January 2004) onboard the R/V L'Atalante were recovered using a multiple corer, equipped with 62-cm i.d. liners, along the Zaire canyon and its adjacent area (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). The selected coring sites are referred hereafter to as: Head, Middle, Channel, Levee and Lobe. The Head station is situated on the continental shelf, on the northern levee of the canyon incision, at 227 m water depth. Westwards is located the Middle station sampled in the canyon thalweg at 3435 m water depth. Farther west are the Channel and Levee stations (see Khripounoff et al., 2003). The Channel station is also positioned in the thalweg of the channel system (4067 m water depth), whereas the Levee station is located 18 km south west on the channel levee (3964 m water depth). Finally, the

Lobe station is situated in the abyssal plain (4788 m water depth) at the end of the channel system, where the channel relief is nearly absent (<20 m).

The sediments cores were sectioned immediately upon retrieval into 0.5-cm slices from 0 to 5 cm depth, 1-cm slices from 5 to 10 cm and 2-cm slices below 10 cm depth. Each slice was wrapped in precombusted (450°C) aluminium foil, and then frozen at -20°C until further analyses. Surficial sediments (0-0.5 cm) selected for molecular analyses were freeze-dried before analyses.

III.2.3.2 n-Alcohol analyses

Extraction procedure

The sediment samples were finely ground in a porcelain mortar and homogenised before analyses. Samples (ca. 2 g) were spiked with internal standards (*n*C₂₁OH, 5α-Androstan-3β-ol) before extraction. Lipids were ultrasonically (15 min) extracted with a CH₂Cl₂/MeOH mixture (3/1, v/v). A volume of solvent to mass of sediment ratio of 4 was used. The sediment was separated from the lipid extract by centrifugation (3500 rpm, 10 min). Samples were treated 3 times; extracts were combined and concentrated with a rotary evaporator at T<30°C. After transmethylation (BF₃/MeOH 10%, 1h at 65°C) of an aliquot (1/5), the extract was fractionated on a column (6 mm i.d.) filled with 400-420 mg of silica gel (Merck 60), extracted with CH₂Cl₂ in Soxhlet and activated 1 h at 150°C. The separation into 5 lipid classes was performed by elution of solvents of increasing polarity. Non-aromatic hydrocarbons were obtained with hexane (3 mL), polyunsaturated hydrocarbons with toluene/hexane (1/9; 10 mL), methyl esters and ketones with ether/hexane (1/9; 10 mL), alcohols with ether/hexane (1/1; 15 mL), and polar lipids with ethyl acetate (10 mL) and MeOH (10 mL). Before analyses the fraction containing the alcohols was treated with bis-trimethylsilyl-trifluoroacetanamide (BSTFA, 1 h at 80°C) to convert alcohol functions into their tri-methyl silyl homologues. It was then evaporated to dryness and diluted in hexane for analyses.

Compound identification and quantification

Identification of the compounds contained in alcohol fraction was performed on an Agilent 6890 gas chromatograph (on-column injection, ion source at 230°C) connected to a Agilent 5973N mass spectrometer (GC/MS). The GC was equipped with a DB5MS column (30 m x 0.32 mm i.d., 0.25 μm film thickness). Helium was the carrier gas (1.2 mL/min, constant flow). The oven temperature was programmed as follows: 60°C held 1 min, 25°C/min to

100°C, 15°C/min to 150°C, 3°C/min to 300°C held 60 min. Compounds were identified according to their mass spectra and the retention time of authentic standards.

The quantification of the compounds was performed on a GC Agilent 6890. The injection was on-column; the flame ionisation detector was held at 320°C, and He was the carrier gas (1.2 mL/min, constant pressure). The GC was equipped with a DB5 column (30 m x 0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness). The same oven temperature program was used as for GC/MS analysis. Quantification of each compound was made by comparison with the spiked internal standard of the class it belongs to, i.e. alcohols with $nC_{21}OH$.

The reproducibility of our entire analysis (from extraction to quantification) was calculated from the quantification of the internal standards in different samples ($n=6$). The value is $\pm 13\%$ and lies within the range of reported values by Neunlist et al. (2002) and Schefuß et al. (2004): 20 and 10%, respectively.

III.2.4 Results

The normalisation of biomarker concentrations to the total organic carbon (TOC) enables to remove the dilution effect by the inorganic fraction of the material. However, when expressed normalised to the TOC, concentrations are influenced by both the terrestrial and marine planktonic fractions of OC, which may vary (Saliot et al., 2002; Schefuß et al., 2004). For example, if the planktonic signal is studied along a seaward transect using normalised concentrations, the variations in the planktonic inputs can derive from either changes in the marine biomarker inputs or in the terrestrial fraction of OC. Therefore, normalised concentrations do not provide a good indication of the terrestrial and marine inputs to the sediments. We report in the present paper not-normalised concentrations of n -alcohol biomarkers (µg/g of dry sediment) to explore interpretation in terms of marine and terrigenous material sedimentation.

n -Alcohols from $nC_{14}OH$ to $nC_{35}OH$ are identified in all sediments. Total n -alcohol concentrations vary from 16.4 to 56.8 µg/g throughout the samples (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), more than one order of magnitude higher than the concentrations reported by Fernandes et al. (1999) on the Amazon shelf (0.02-1.14 µg/g). Additionally, the authors report total organic carbon contents smaller than the values measured along the Zaire canyon (0.25-0.84% vs. 1.4-3.5, respectively). These results might suggest that more organic material accumulates in the Zaire deep-sea fan than in the Amazon system. The lowest

concentrations (16.4 and 22.3 µg/g) are found at the two stations situated on the canyon levees, the other concentrations being homogenous with an average of 55.7 µg/g.

The *n*-alcohol distribution found for the Middle station sediment given in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** is typical of all samples. The *n*-alcohol distributions show a bimodal pattern, with even carbon number compounds dominant within the two modes (C_{14} to C_{20} and C_{22} to C_{35}). The distributions maximize at nC_{16} and nC_{28} , except at the Head station where the maxima are reached at nC_{18} and nC_{28} . Such distributions of *n*-alcohols indicate mixed inputs of marine planktonic and terrigenous OM throughout the stations.

Short chain *n*-alcohols from nC_{14} to nC_{20} ($<C_{20}$) derive from freshwater and marine organisms. Among the phytoplanktonic organisms found in the Zaire River, the small diatoms *Melosira granulata* var are dominant, together with green algae (Cadée, 1978). However, considering the weak primary production in the Zaire River waters ($83 \text{ gC m}^{-2}\text{yr}^{-1}$; Dagg et al., 2004) and the lability of planktonic material, it can reliably be hypothesized that freshwater planktonic OM is considerably degraded before entering the marine realm. Marine taxa account for 95% of siliceous assemblages (Uliana et al., 2001). Thus, freshwater planktonic OM accounts for minor to the planktonic OM (i.e. to the $<C_{20}$ *n*-alcohols).

On the other hand, although reported in cyanobacteria and some freshwater eustigmatophytes (Volkman et al., 1998), long chain *n*-alcohols from $nC_{22}\text{OH}$ to $nC_{35}\text{OH}$ ($>C_{22}$) are believed to mostly originate from vascular plants. They constitute important components of leaf waxes (Fukushima and Ishiwatari, 1984), whereas to the best of our knowledge no cyanobacteria or freshwater eustigmatophyte is reported in the area of the Zaire plume.

The distributions of the *n*-alcohols fairly indicate the importance of the terrigenous contribution to the recent sediment. Bentahila et al. (2006) demonstrated that sediments in and around the channel exhibit radiogenic signatures close to the ones of the Zaire River particles, confirming the Zaire River as the main source of the margin sediments. Here, the $>C_{22}$ *n*-alcohols, indicators of the terrigenous contribution to the sediment, represent in average 78% of the total *n*-alcohols. Wagner et al. (2003), based on petrographical observation, estimated the contribution of approximately 60% of terrestrial OC in sediments at the base of the Zaire deep-sea fan. The lowest two values, 71 and 75%, are again encountered at the Head and Levee stations, respectively. For the sediments along the canyon axis the $>C_{22}$ *n*-alcohols account in average for 90%. From the *n*-alcohols, the 2 stations located on the canyon levees obviously present a different composition from those located inside the channel system.

*Table I: Concentrations ($\mu\text{g/g}$) of *n*-alcohols in the surficial sediment throughout the stations.*

Carbon number	Head	Middle	Channel	Levee	Lobe
14	0.11	0.23	0.23	0.09	0.19
15	0.05	0.19	0.18	0.05	0.19
16	1.74	2.48	3.05	2.32	1.87
17	0.09	0.19	0.18	0.07	0.20
18	2.17	1.81	1.37	2.30	1.43
19	0.35	0.42	0.34	0.33	0.13
20	0.24	0.65	0.65	0.33	0.70
21	IS	IS	IS	IS	IS
22	0.86	3.33	3.01	1.33	2.99
23	0.30	0.89	0.80	0.35	0.71
24	1.67	6.07	5.94	2.16	5.77
25	0.38	1.20	1.12	0.42	1.05
26	1.61	7.96	7.76	2.73	7.76
27	0.34	1.43	1.24	0.46	1.24
28	1.84	9.54	9.73	2.82	10.33
29	0.56	2.30	2.24	0.64	2.09
30	1.79	7.64	7.93	2.51	8.19
31	0.42	1.33	0.79	0.44	0.55
32	1.25	5.70	5.65	1.80	5.36
33	0.15	0.78	0.75	0.25	0.82
34	0.39	2.01	2.19	0.71	2.15
35	0.11	0.70	0.64	0.23	0.60
<C20	4.75	5.97	5.99	5.49	4.71
>C22	11.67	50.87	49.80	16.83	49.61
total	16.41	56.84	55.80	22.32	54.32

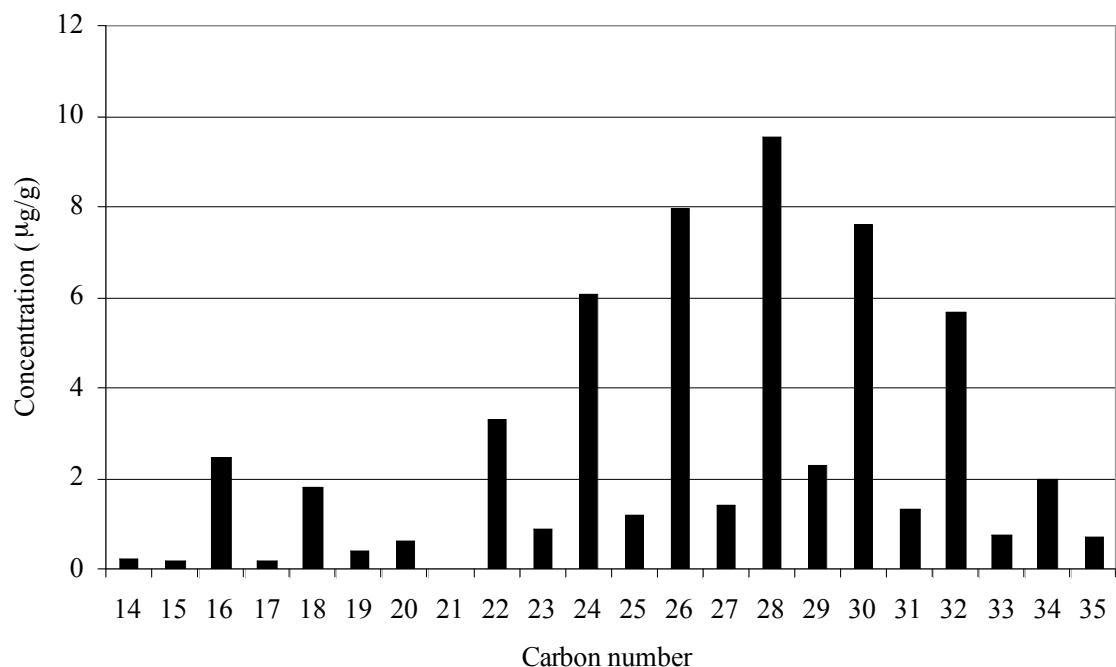


Fig. 2: Distribution of the *n*-alcohols ($\mu\text{g/g}$) in the surficial sediment at the Middle station.

III.2.5 Discussion

III.2.5.1 Along the channel system

The three stations along the canyon axis (Middle, Channel, and Lobe) are quite homogenous: they exhibit similar mixed marine ($<\text{C}_{20}$) and terrestrial ($>\text{C}_{22}$) *n*-alcohol inputs to the sediment (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

The slight decrease in the marine *n*-alcohol inputs observed with increasing distance to the estuary can be explained by one of the following two processes or a combination of both. On one hand, the primary production might diminish with increasing distance from the river mouth as the plume influence decreases and the nutrients are diluted. On the other hand, the water column height increases. The labile marine compounds are thus more degraded before reaching the sediment and being buried.

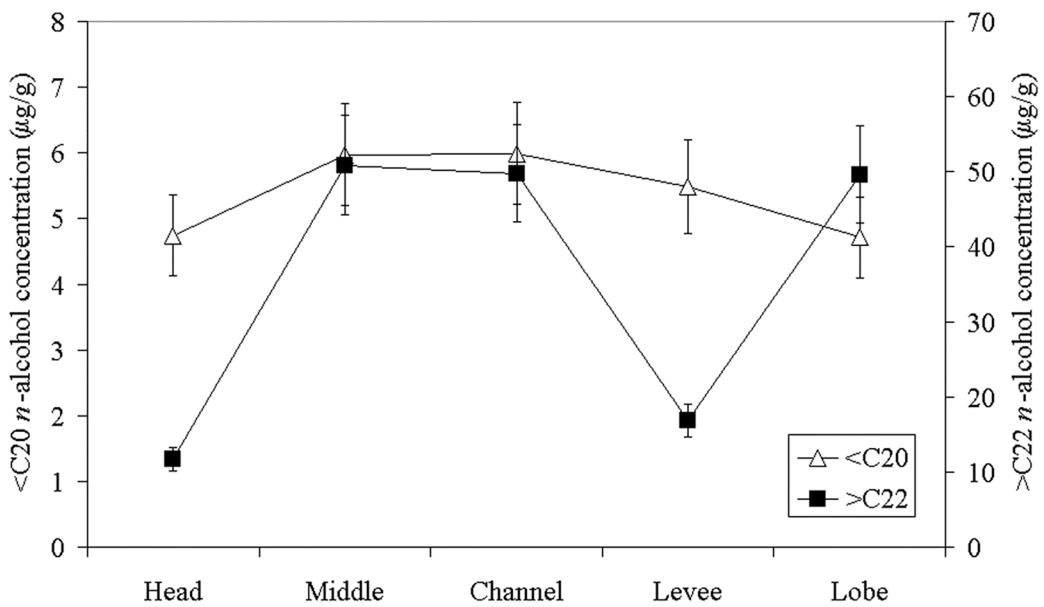


Fig. 3: n-alcohol composition (marine $<\text{C}_{20}$ vs. terrigenous $>\text{C}_{22}$) in the surficial sediment samples throughout the stations.

The absence of a concomitant slight seaward decrease of the $>\text{C}_{22}$ n-alcohols with the $<\text{C}_{20}$ n-alcohols suggests that terrestrial material is not carried by the Zaire River plume on the contrary to the marine one. Furthermore, although the Channel and Levee stations are quite close (18 km) and at the same water depth, the inputs of the terrestrial n-alcohols to the sediment are dreadfully different. This confirms that the terrestrial material is mostly carried to the deep ocean through the canyon via turbidity currents. The flow suspended particles are constituted of detritic debris fragments, sand, silt etc. This mixed load carries the coarser particles at the base of the flow and the finer near the flow top (Lopez, 2001). The particles passing through erode the canyon thalweg. Babonneau et al. (2002) highlight the apparent lack of sedimentation on the channel floor. Migeon et al. (2004) also measure accumulation rate of $<0.25 \text{ mm/yr}$ suggesting erosion rather than deposition (17 cm deep sediment sampled aged 719 yr BP from a core taken at 4300 m). This phenomenon is probably responsible for the homogeneity observed in the terrigenous molecular parameters along the channel.

The Lobe sediment is slightly enriched in OC when compared with the 2 upstream stations within the channel (3.5 vs. $2.8 \pm 0.1\%$, respectively). One would expect fine particles to be responsible for such a long transportation (van Weering and van Iperen, 1984), and explain the enrichment. The particle size may be a factor controlling the OM composition. Clay

particles are well known to be associated with OC. The Particulate Organic Carbon correlates with the specific surface area (Hedges and Keil, 1999), except in sediments where low O₂ concentrations prevail (Bergamaschi et al., 1997). The grain size of the surficial sediment (0-1 cm) at the Lobe and Channel station exhibits the same distribution pattern. The sediment at both stations is mainly constituted of silt (60-70%) with 30-40% of clay and 0-10% of fine sand. Only a slightly smaller mean grain size is observed at the Lobe compared with that of the Channel station ($\Delta < 2 \mu\text{m}$). The mean grain size of surficial sediment reaches 7.97 and 6.55 μm at the Channel and Lobe stations, respectively (Saskia Van Gaever, personal communication). In contrast to the view of van Weering and van Iperen (1984), the coarser contribution of the silty and fine sand layers on levee deposits increases further downchannel (Migeon et al., 2004). The initial flow energy is sufficient to maintain erosion of the channel and to transport even the coarsest sediments all the way down to the lobes (Babonneau et al., 2002). A grain size effect does not seem to explain the OC enrichment in the Lobe station. Furthermore, nitrogen compounds, which mainly originate from planktonic organisms, were also demonstrated to be preferentially concentrated in fine particles (Keil et al., 1998; Hedges and Keil, 1999). This phenomenon is due to preferential attraction of N-groups to mineral surfaces, although the reverse trend was also observed. However, according to the *n*-alcohol data the marine organic does not exhibit a significant change in inputs. Neither does the terrigenous $>\text{C}_{22}$ *n*-alcohols to explain the stronger TOC content.

Although not situated in one of distal lobes where the flow material finally accumulates, the Lobe station appears as a favoured deposition centre. It is located at the foot of the continental margin where the channel relief is nearly absent. Therefore, the material from the turbidity is not fuelled anymore by the channel steep sides. The energy of the turbidity currents decreases downchannel along the >1200 km length of the channel system (Babonneau et al., 2002), and the erosion is less important allowing the material to settle down. The sedimentation rate measured using ²¹⁰Pb at the Lobe station is around 12mm/yr, which is one order of magnitude higher than at all the other stations (1.2-1.7 mm/yr; Reyss, personal communication). However, the Lobe surficial sediment is surprisingly not enriched in terrigenous organic material.

III.2.5.2 The canyon levees

Head station

The Head station (227 m) exhibits similar sedimentation rate (1.4 mm/yr; Reyss, personnel communication) as well as OC content (2.1%) as the Middle and Channel stations (3400 and

4000 m, respectively). Continental shelves, especially near estuaries, are usually characterised by higher material inputs than abyssal plains. The areas near estuaries present a strong salinity gradient which favour flocculation and sedimentation: suspended material as well as particulate organic carbon decrease. Considering the Head station is the nearest to the Zaire River estuary, the smaller than downstream sediments TOC value might be due to a dilution by allochthonous inputs of minerals. The sedimentation rate does not indicate stronger inputs of material at this station. However, the biomarker data indicate a different OM composition.

The slightly weaker planktonic signal ($<\text{C}_{20}$) compared with that of deeper stations is at first glance surprising. The station situated on the continental shelf is under a greater influence of the Zaire River and its nutrients inputs, which would stimulate the primary production. Additionally, the water column being shallow (227 m), the planktonic material is less degraded before burial in the sediment. However, the Zaire River waters are turbid, which could inhibit phytoplankton growth. The turbidity of the surface waters is probably a factor controlling the maximum primary production reached at salinity of 30. Furthermore, the shift of $n\text{C}_{16}$ to $n\text{C}_{18}$ maximum in the *n*-alcohol distribution observed at the Head station might reflect a difference in the predominant planktonic species (Volkman et al., 2000). Schefuß et al. (2001) also observed changes in the lipid composition with increasing distance from the river mouth, reflecting variation in the planktonic communities. The freshwater diatoms *Melisora granulata* var are present up to salinity of 19.6 (Cadée, 1978), whereas the marine primary production reaches its maximum at salinity of 30 (~200 km from the Zaire River mouth) with the diatom *Chaetoceros* predominating (van Bennekom and Berger, 1984).

The Head station exhibits much smaller terrestrial inputs ($>\text{C}_{22}$) to the surficial sediment compared with that to the channel inside. Even if turbidity currents initiate in this part of canyon on the margin, the incision of the canyon is likely too deep, and the flanks too steep to allow turbidite overflows. Most of the terrestrial material in the estuary is likely directly carried into the submarine canyon. It is transferred from the continental margin down to the lower channel system and to the distal lobe complexes via turbidity currents.

Levee station

As the Head station, the terrigenous *n*-alcohol input at the Levee station is surprisingly small compared with the inputs at the Channel station, which is closely located. This observation might account for the smallest TOC content encountered throughout the surficial sediments, which hardly reaches 1.4%.

The terrigenous material is carried downchannel by turbidity currents. The deep canyon entrenchment confines most turbidity currents and limits the overflow to the lower channel-

levee system, where the relief is less pronounced. The channel morphology and the flow thickness influence the quantity and nature of the material that overflows. The material in the turbidity currents is heterogeneous in size. Only the upper part of the turbidity currents overflows the channel flanks, which is constituted of the finest particles. However, the channel meanders may also create local flow acceleration and thus overspills of turbidity currents thinner than the relief (Migeon et al., 2004). The levees of the Zaire channel system are composed of fine-grained turbidites, i.e. mud interbedded within laminated graded fine sand and silt beds (Droz et al., 1996; Babonneau et al., 2002; Migeon et al., 2004). The finest particles of the overflows settle down to constitute the levees on both sides of the channel and form the giant sediment waves that are observed (Migeon et al., 2004). The levee deposits gradually coarsen downchannel. The part of silty and sandy sediment in the levee deposits increases from 2 to 30% (Migeon et al., 2004). As grain size is an important factor in the OM composition, the small inputs of terrestrial organic components to the levee surficial sediment of the levee might arise from a difference in the grain size composition between the channel and levee deposits. Keil et al. (1998) as well as Hinrichs and Rullkötter (1997) observe that coarser particles might preferentially concentrate terrestrial components. Thus, OM is better preserved in the silty fraction than in the finer clayish one. Additionally, fine particulate forms preferentially adsorb the planktonic N-rich compounds.

Turbidity currents occur regularly in the Zaire Canyon. However, the sedimentation onto the levees depends on the frequency of the overflows, which is linked to their thickness and expansion, and thus somehow to the initial quantity of material and energy of turbidity currents. Therefore, grain size composition and frequency of overflows influence the inputs of terrestrial OC onto the levees. They are responsible for the dispersion of the terrigenous material.

III.2.6 Conclusions

The West African continental margin receives both pelagic and terrestrial organic matter inputs via the Zaire River plume and the Zaire submarine canyon system, which is still currently active. Short-chain *n*-alcohol biomarkers suggest that the algal inputs to the sediments in the deep-sea fan area are mainly linked to the Zaire River plume, which spreads over an extensive area of the margin, introducing loads of dissolved silica to the ocean already enriched in nutrients by the coastal upwelling. Near the estuary in the continental shelf area the waters are probably too turbid for allowing strong phytoplanktonic growth. Further

seaward, the primary production becomes slightly higher and the planktonic community changes; the primary production gradually decreases as the influence of the plume diminishes. Long-chain *n*-alcohols demonstrate that essentially terrestrial organic matter accumulates in the sediment of the West Equatorial African continental margin, down to abyssal depths (>5000 m), hundreds kilometers from the Zaire River estuary. The terrestrial organic components are carried to the deep sea mainly by turbidity currents along the submarine canyon. Its deep entrenchment well into the estuary is hypothesised to prevent terrestrial deposition on the continental shelf. Turbidity currents transport sand and finer sediments downchannel to the abyssal plains. This coarse material passing through the Zaire channel erodes the floor. It probably maintains the homogeneous terrestrial inputs to the surficial deposits within the channel. The finest particles of the upper part of the turbidity currents are able to overflow onto the levees. A grain size effect might explain the lower terrestrial sedimentary inputs to the levee deposits compared with those of the channel ones. Levees are areas of preferential deposition. However, overflow might not occur for each turbidity current. The frequency of such phenomena might also be a factor responsible for the surprising small inputs of terrigenous components onto the levees.

IV LA VARIABILITE SPATIO-TEMPORELLE

Les fluctuations du flux de matière, en quantité comme en qualité, influencent la structure et la biomasse des communautés benthiques, ainsi que leur métabolisme. Ainsi, Galéron *et al.* (2001) observent dans la plaine abyssale de Porcupine (Atlantique nord est, 4850 m de profondeur) pendant l'été, une forte abondance de deux espèces de méiofaune simultanément à l'augmentation des apports en MO labile. D'autre part, Lavigne *et al.* (1997) relient l'hétérogénéité de distribution de la MO labile à la variabilité spatiale de l'activité bactérienne. La nature et les facteurs contrôlant les variations spatio-temporelles demeurent mal connus. Des fluctuations du flux particulaire provoquent divers effets sur les écosystèmes benthiques, eux-mêmes responsables de l'hétérogénéité des processus benthiques : variation de l'activité bactérienne, variation de la consommation en oxygène, changement de l'activité et de la biomasse de la faune benthique (généralement les petites classes ; Galéron *et al.*, 2001). La variabilité spatiale peut aussi être due à l'hétérogénéité topographique du sédiment. La variabilité temporelle, quant à elle, est principalement gouvernée par les apports en MO.

Les systèmes abyssaux en grande majorité dépendent de la production primaire de surface. Dans un milieu de marge continentale, les apports sont mixtes, autochtone et allochtone. Sur la marge équatoriale ouest africaine, une fraction significative de la matière organique (MO) est présumée dériver des apports véhiculés par le fleuve Zaïre. Les apports de MO terrigène ont principalement lieu par des courants de turbidité dans le canyon. Ces événements se produisent régulièrement, mais apportent ponctuellement de grandes quantités de matière. Les 2 types de MO, aquatique marine et terrestre, ne présentent pas la même réactivité, ni la même qualité pour la faune. En effet, la MO d'origine aquatique est plus labile, et plus facilement assimilable pour les organismes. L'objectif primordial du programme BIOZAÏRE est l'étude du fonctionnement des communautés benthiques en relation avec les conditions environnementales. Un but est d'examiner si les importants apports en MO terrestre conditionnent et/ou influencent le développement de ces écosystèmes. La variabilité spatio-temporelle des flux de matière, ainsi que de la nature de la MO des sédiments sont particulièrement intéressantes à mettre en perspective avec les paramètres faunistiques (structure, densité, biomasse).

La simple mesure de la teneur en C_{org} n'est pas suffisante pour évaluer le type de MO. D'où l'utilité des biomarqueurs lipidiques qui fournissent une information plus détaillée sur l'origine et donc sur la qualité du matériel organique. Cette partie de la thèse présente les

résultats obtenus à partir des biomarqueurs *n*-alcools afin d'analyser la variabilité spatio-temporelle des apports en MO marine et en MO terrigène, ainsi que leur abondance relative. Pour réaliser cette étude, les sédiments superficiels (0-0,5 cm) ont été prélevés aux stations Levée et Pélagique au cours des 3 campagnes océanographiques de BIOZAÏRE, organisées entre 2001 et 2004 (BZ1, BZ2 et BZ3). Rappelons que la première station Levée est située à proximité du chenal et subit donc l'influence des courants de turbidité, au contraire de la station Pélagique. Dans un premier temps les variations temporelles observées seront discutées en terme de processus d'apports en MO, avant d'essayer de comparer les stations Levée et Pélagique.

IV.1 Vitesses de sédimentation

Les vitesses de sédimentation ont été mesurées par J.-L. Reyss (LSCE, Gif-sur-Yvette) sur les carottes de sédiment (~25 cm de longueur) prélevées lors de BZ3.

La vitesse de sédimentation a été estimée de l'ordre de 1,6 mm/an à la station Pélagique à BZ3, et confirmée par les mesures faites sur une carotte de sédiment prélevée lors de BZ2.

L'interprétation des analyses faites sur le sédiment prélevé à la station Levée lors de BZ3 est plus difficile. Le premier centimètre présente une décroissance typique du matériel fraîchement déposé et pas encore enfoui. La bioturbation semble atteindre 15 cm de profondeur dans le sédiment. Une telle valeur ne paraît pas raisonnable, et les résultats restent donc encore à approfondir. L'analyse de la décroissance qui débute aux profondeurs supérieures à 15 cm suggère une vitesse de sédimentation de 1,2 mm/an.

Le sédiment superficiel (0-0,5 cm) ne représente donc pas un signal saisonnier mais bien un signal intégré sur approximativement 3-4 ans.

IV.2 Les variations temporelles

La variabilité temporelle est à étudier avec précaution ; elle peut être confondue avec des variations locales du sédiment. En effet, les études de variabilité spatiale au sein d'un même site océanographique, dans un rayon de 10 à 1000 m, ont reçu trop peu d'attention (Lavigne *et al.*, 1997). Au cours des programmes d'étude temporelle d'un site, peu de place est laissée à l'étude de la variabilité spatiale autour des stations, ou encore à la variabilité entre carottes de sédiment.

La variabilité spatiale au sein de chaque site étudié de la marge équatoriale africaine n'a pu être évaluée dans le cadre de BIOZAÏRE. En effet, des réplicats d'analyses moléculaires,

intra-multitube (carottes d'un même carottier multitube) ou inter-multipubes (carottes de 2 carottiers multtitubes), n'ont pu être réalisés. Si la topographie au site Pélagique n'a pas été étudiée, Migeon *et al.* (2004) montrent la présence de dunes géantes sur les levées de part et d'autre du chenal du Zaïre. Ces dunes ont une longueur augmentant de 400 m jusqu'à 2000 m avec la profondeur, alors que leurs amplitudes diminuent de 15-20 m à 5 m. Les courants de turbidité qui débordent du chenal ont leur mouvement ralenti le long de la pente ascendante puis re-accéléré lors de la descente. Cette caractéristique topographique pourrait être responsable de différences de sédimentation engendrant une variabilité spatiale locale sur les levées du chenal. Cependant, la comparaison des profils de C_{org} aux 2 stations Levée et Pélagique des carottes prélevées lors des campagnes BZ1 et BZ2 montre peu de différences, suggérant de faibles hétérogénéités locales du sédiment (Figure IV.1). Ces différences concernent les échantillons de surface, et principalement le sédiment entre 0 et 1 cm à la Levée. Les profils de C_{org} de la Levée montrent que les échantillons de BZ2 sous la profondeur de 1 cm retrouvent des teneurs en C_{org} similaires à celles de BZ1. La brusque augmentation de la teneur en C_{org} des échantillons de surface est attribuée à l'événement turbiditaire enregistré dans le chenal en mars 2001 et à son débordement sur les levées. Ce résultat suggère que la turbidite est responsable du dépôt de un centimètre de sédiment.

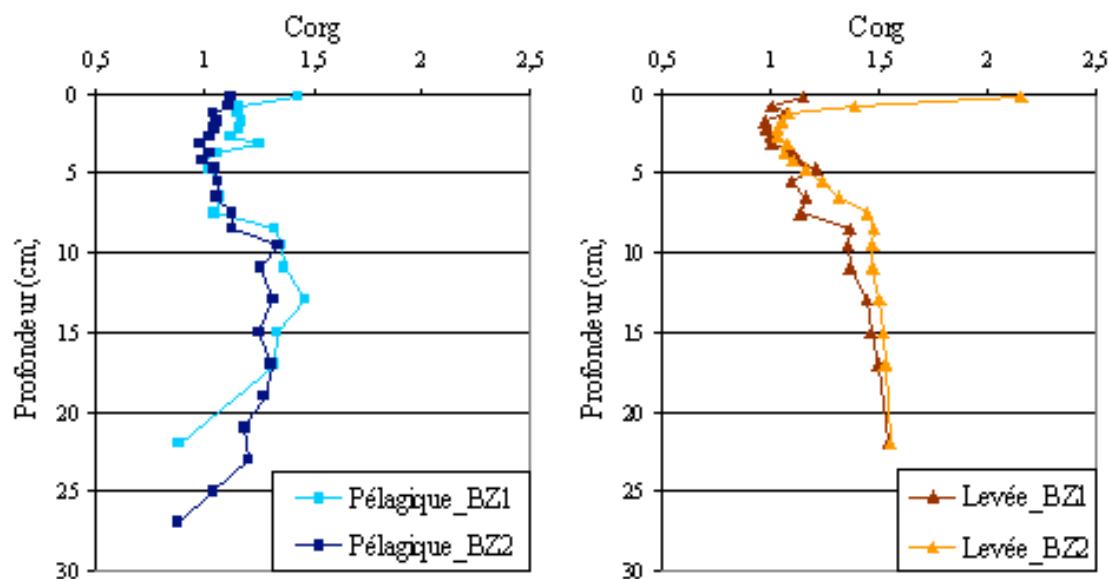


Figure IV.1: Profils de Carbone Organique (C_{org}) mesurés sur des carottes de sédiment prélevées aux stations Pélagique et Levée lors de BZ1 et BZ2 d'après les données fournies par Alexis Khripounoff.

IV.2.1 La station Levée

Des changements des apports en MO au sédiment, tant quantitatifs que qualitatifs, sont observés entre les niveaux superficiels de la station Levée prélevés au cours des 3 campagnes organisées. La composition de ces échantillons a été abordée sous 2 approches au sein du Chapitre III. La Figure IV.2 récapitule les concentrations des *n*-alcools <C₂₀ et >C₂₂. Ces concentrations, exprimées en µg/g, sont représentatives des apports en MO marine et terrigène au sédiment (Tableau IV.1). L'étude de ces apports peut se faire au travers du rapport des *n*-alcools à courte chaîne carbonée par rapport à ceux à longue chaîne carbonée (<C₂₀/>C₂₂).

A BZ1, les apports marin de *n*-alcools <C₂₀ et terrigène de *n*-alcools >C₂₂ sont similaires. A BZ2, les apports en *n*-alcools marins sont beaucoup plus faibles qu'à BZ1 (4,0 vs. 20,1 µg/g) alors que la concentration en *n*-alcools terrigènes est maximale (48,2 µg/g, soit 3 fois plus qu'à BZ1). A BZ3, le sédiment superficiel contient moins de matériel terrigène (16,8 µg/g) mais légèrement plus de marin (5,5 µg/g) qu'à BZ2.

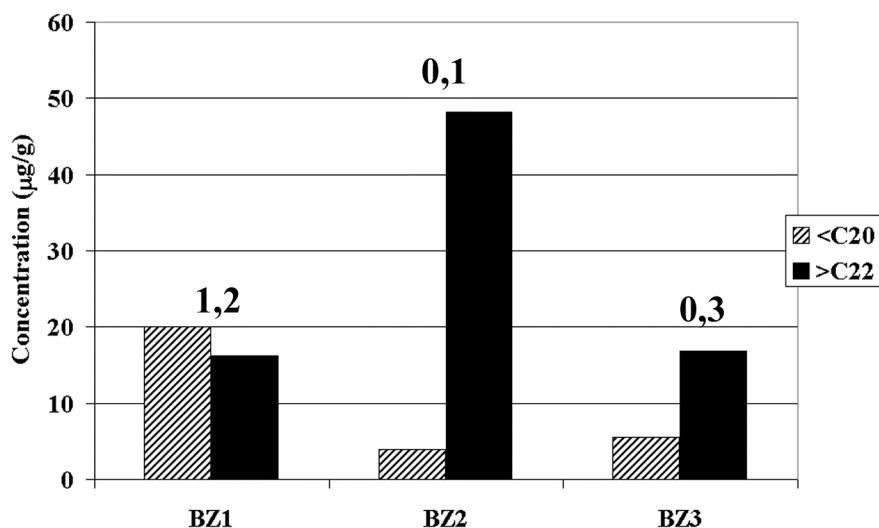
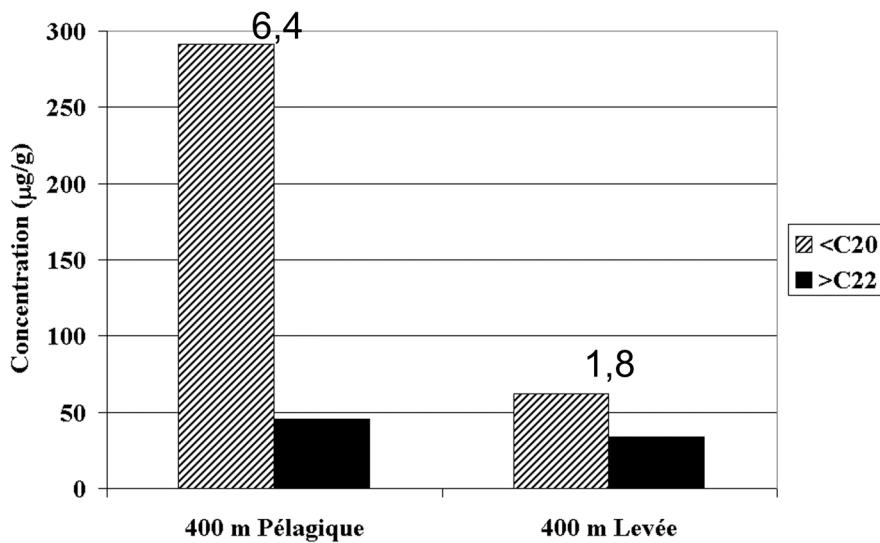


Figure IV.2: Concentrations des *n*-alcools <C₂₀ et >C₂₂ (µg/g) dans le sédiment superficiel, et rapport des *n*-alcools <C₂₀/>C₂₂ aux cours des 3 missions de BIOZAÏRE à la station Levée.

La signature enregistrée à BZ1 semble correspondre à un enregistrement classique i.e. non perturbé (<C₂₀/>C₂₂=1,2). Rappelons que le rapport <C₂₀/>C₂₂ dans le piège à particules situé à 400 m d'élévation à la station Levée atteint 1,8 (Figure IV.3). La légère diminution observée dans le sédiment est attribuée à la dégradation préférentielle de la MO marine, i.e. des <C₂₀. La signature terrigène très marquée (<C₂₀/>C₂₂=0,1) enregistrée dans le sédiment superficiel

de BZ2 est attribuée au courant de turbidité, enregistré 9 mois auparavant, qui apporte de fortes quantités de MO terrigène (68% des *n*-alcools sont d'origine terrigène). A ce processus s'ajoute la dégradation préférentielle du matériel marin par rapport à celui terrestre. Dans l'étude présentée au chapitre III, nous avons estimé que la MO d'origine terrigène se dégrade en effet 2 fois moins que la MO produite par les organismes aquatiques. 90% des *n*-alcools <C₂₀ sont dégradés alors que seulement 48% des *n*-alcools >C₂₂ le sont. La signature terrigène à BZ3 est légèrement moins marquée qu'à BZ2 (0,3 vs. 0,1). A BZ3, la diminution de la concentration en *n*-alcools >C₂₂ observée suggère que, pendant les 2 années écoulées entre BZ2 et BZ3, la MO terrigène apportée par la turbidite a continué à être dégradée. Le système sédimentaire semble avoir retrouvé l'état de stabilité existant avant l'événement turbiditaire. Concernant le matériel marin, ce n'est pas encore le cas : une légère augmentation de la concentration en *n*-alcools <C₂₀ est observée entre BZ2 et BZ3 (au-dessus du seuil de reproductibilité). Ce matériel, majoritairement phytoplanctonique, est produit au sein du panache de surface. Nous avons effectué une tentative d'estimation du temps nécessaire pour atteindre la concentration initiale à BZ1. Considérant les apports en <C₂₀ sur les 2 ans entre BZ2 et BZ3, un rapide calcul annonce qu'il faudrait 19 ans, sans événement turbiditaire, pour retrouver la situation à BZ1.



*Figure IV.3: Concentrations des *n*-alcools <C₂₀ et >C₂₂ (µg/g) et rapport des *n*-alcools <C₂₀/>C₂₂ dans les pièges à particules situés 400 m au-dessus du fond aux stations Pélagique et Levée.*

IV.2.2 La station Pélagique

Des changements qualitatifs, mais avant tout quantitatifs, sont aussi observés dans les apports au sédiment superficiel de la station Pélagique (Figure IV.4). À BZ1, les quantités d'alcools $<\text{C}_{20}$ et $>\text{C}_{22}$ sont nettement plus importantes comparées à celles relevées à BZ2 et BZ3. En effet, lors de ces dernières campagnes, les concentrations en *n*-alcools $<\text{C}_{20}$ et $>\text{C}_{22}$ atteignent en moyenne 4,6 et 4,0 µg/g, respectivement, soit 12 à 3 fois moins qu'à BZ1. De plus, à BZ1 la MO terrigène y est prépondérante, avec un rapport $<\text{C}_{20}/>\text{C}_{22}$ de 4,6. Au contraire à BZ2 et BZ3, les 2 types d'apports sont similaires avec des rapports de $<\text{C}_{20}/>\text{C}_{22}$ de respectivement 1,3 et 1,0. Le signal enregistré à BZ2 et BZ3 semble être le signal normal, d'autant que le rapport $<\text{C}_{20}/>\text{C}_{22}$ présente des valeurs similaires à celui de la station Levée avant l'événement turbiditique. Des échantillons de pièges à particules à 400 m au-dessus du fond ont été analysés afin de déterminer le signal intégré des particules sédimentant dans la zone. L'analyse de pièges du mouillage à 400 m de la station Pélagique montre la très nette prédominance des apports en MO marine. La valeur du rapport $<\text{C}_{20}/>\text{C}_{22}$ (6,4 ; Figure IV.3) est compatible avec les valeurs mesurées dans le matériel sédimentaire à BZ1. Une fois encore, la légère différence peut s'expliquer par la plus forte labilité des composés d'origine marine par rapport aux composés terrigènes. La composition du piège à particule permet donc de valider les mesurées effectuées à BZ1.

Afin d'interpréter les fortes concentrations observées à BZ1, les niveaux sédimentaires inférieurs ont été analysés jusqu'à la profondeur de 5 cm. Les concentrations y varient entre 1,7 et 34,0 µg/g pour les *n*-alcools $<\text{C}_{20}$ et 1,3 et 14,1 µg/g pour les *n*-alcools $>\text{C}_{22}$. Elles sont donc du même ordre de grandeur que celles relevées dans le niveau superficiel (respectivement 53,9 et 11,7 µg/g). Aussi, une telle différence de concentrations entre BZ1 et les 2 campagnes ultérieures ne résulte pas d'une erreur dans le traitement de cet échantillon de surface et des résultats bruts.

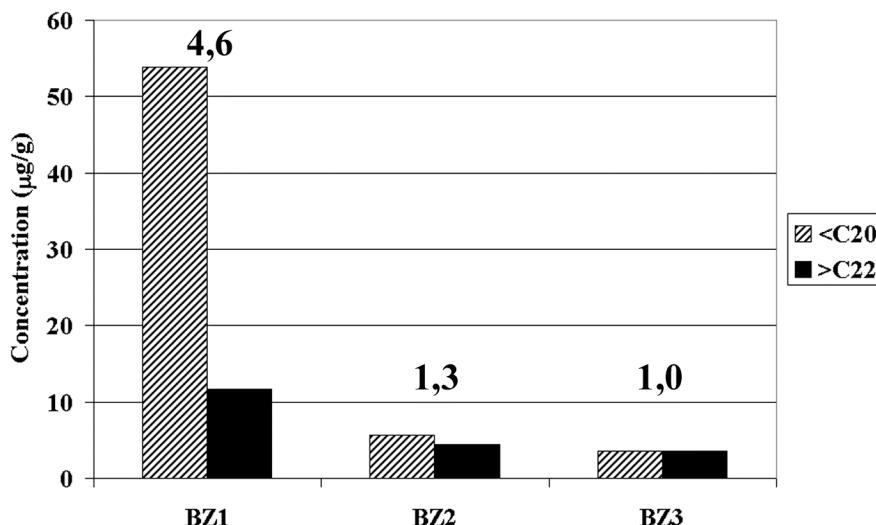


Figure IV.4 : Concentrations des *n*-alcools < C_{20} et > C_{22} ($\mu\text{g/g}$) dans le sédiment superficiel, et rapport des *n*-alcools < C_{20} /> C_{22} aux cours des 3 missions de BIOZAÏRE à la station Pélagique.

Différents facteurs pour expliquer l'enrichissement en marqueurs < C_{20} observé à BZ1 sont à priori envisageables.

- (i) La production primaire : Un accroissement de la production phytoplanctonique, donc du flux de MO marine transférée au sédiment, peut être responsable de l'augmentation en biomarqueurs < C_{20} . Un tel phénomène pourrait être dû à des fluctuations du débit du fleuve Zaïre, et engendrerait des apports, d'une part en MO terrestre, et d'autre part en nutriments, principalement composés de silicates. Les autres nutriments sont présents dans le milieu océanique apporté par l'upwelling côtier. La combinaison stimule la croissance des diatomées dans le panache de surface du fleuve Zaïre. Cependant, différentes raisons viennent contredire l'hypothèse d'une crue du Zaïre. Il aurait fallu un important phénomène de crue afin que la production phytoplanctonique (< C_{20}) soit un ordre de grandeur plus importante. Or, le fleuve Zaïre a un régime régulier avec de faibles variations saisonnière et interannuelle. D'autre part, les cartes satellitaires SeaWiFS n'indiquent pas de variations des concentrations en Chl *a* dans la zone pendant les années 2000 à 2003. De plus, au cours de l'année 2000 aucune augmentation du flux total de matière n'a été relevée dans les pièges à particules situés 30 m et 400 m au dessus du fond à cette station.

(ii) Le transport latéral de sédiment : La station Pélagique a été localisée loin du canyon afin de ne pas subir l'influence des débordements des courants de turbidité. D'ailleurs, le sédiment à BZ2 ne montre aucune augmentation de la concentration en $>C_{22}$ comme celle observée à la station Levée. De plus, les turbidites sont majoritairement constituées de marqueurs alcools terrestres, alors que l'enrichissement observé ici est en marqueurs planctoniques. La station est localisée au pied de la marge continentale, aussi un glissement depuis le plateau continental, le long de la pente pourrait avoir eu lieu. Heezen *et al.* (1964) ainsi que van Weering et van Iperen (1984) rapportent que quelques apports de sédiment du plateau ont lieu par les courants littoraux, mais qu'ils demeurent relativement réduits. Néanmoins, il est étonnant que même les pièges à particules, particulièrement celui situé 30 m au-dessus du fond, n'aient pas collecté plus de matériel...

Nous n'avons trouvé, jusqu'à maintenant, aucune explication satisfaisante aux fortes concentrations en *n*-alcools d'origine planctonique, d'autant plus que les pièges n'ont pas enregistré d'augmentation du flux total.

IV.3 Levée vs. Pélagique

La variabilité spatiale entre les sédiments superficiels des 2 stations est difficile à évaluer du fait des événements particuliers survenus et observés à BZ1 à la station Pélagique et à BZ2 à la station Levée.

L'étude des sédiments superficiels classiques (sans événement) montre que les concentrations en biomarqueurs $<C_{20}$ et $>C_{22}$ sont plus importantes à la station Levée, comparée à la station Pélagique (Figures IV.2 et IV.4). Mais, la tendance inverse est observée au sein des échantillons de particules collectées (Figure IV.3). Cependant, les rapports $<C_{20}/>C_{22}$ indiquent bien une signature terrigène plus marquée à la station Levée, que ce soit concernant les particules ou les sédiments superficiels. Ces sédiments superficiels prélevés en dehors de tout événement exceptionnel sont constitués du matériel qui a sédimenté depuis la surface. Comme nous l'avons déjà souligné le panache de surface est dévié vers le Nord par la branche du courant de l'Angola ainsi que par les alizés. Aussi, la station Levée située dans l'axe du fleuve et plus au nord que la station Pélagique subit l'influence du panache.

IV.4 Conclusions

Les 3 missions organisées par le programme BIOZAÏRE sur la marge équatoriale ouest africaine, et plus précisément dans l'éventail sous-marin profond du Zaïre, ont permis entre 2001 et 2004 le prélèvement de carottes de sédiment à 2 stations. L'une est localisée sur la levée sud du chenal, alors que l'autre est située au pied de la pente, en dehors de l'influence des courants de turbidité. L'étude moléculaire des biomarqueurs alcools dans les sédiments superficiels montre que la zone est soumise à de nombreuses variations des apports en MO, tant marine que terrigène. Les levées reçoivent ponctuellement, lorsqu'une turbidite déborde au-delà des flancs du canyon, d'importantes quantités de MO majoritairement composée de matériel terrigène. Néanmoins, bien que située en dehors de l'influence de ces courants de turbidité, au pied de la marge des fluctuations encore inexpliquées des apports en MO marine et terrigène sont aussi observées.

Tableau IV.1: Carbone Organique (C_{org}) et concentrations ($\mu\text{g/g}$) des n-alcools dans les sédiments superficiels des stations Levée et Pélagique prélevés au cours des 3 campagnes BIOZAÏRE. $nC_{21}OH$ est le standard interne.

Concentration ($\mu\text{g/g}$)	Levée_BZ1	Levée_BZ2	Levée_BZ3	Pélagique_BZ1	Pélagique_BZ2	Pélagique_BZ3
C_{org}	1,16	2,16	1,41	1,43	1,12	1,29
14	0,41	0,16	0,09	1,84	0,28	0,09
15	0,29	0,10	0,05	1,50	0,04	0,04
16	9,06	1,31	2,32	28,15	2,65	1,61
17	0,48	0,15	0,07	1,19	0,33	0,05
18	9,25	1,07	2,30	19,76	1,69	1,25
19	0,12	0,47	0,33	0,23	0,33	0,22
20	0,49	0,72	0,33	1,22	0,34	0,29
21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
22	0,00	3,43	1,33	0,00	0,41	0,43
23	0,28	0,86	0,35	0,20	0,11	0,11
24	1,37	6,19	2,16	0,88	0,50	0,46
25	0,30	1,09	0,42	0,17	0,11	0,11
26	1,92	7,87	2,73	1,19	0,56	0,46
27	0,34	1,24	0,46	0,32	0,10	0,09
28	4,98	8,64	2,82	3,87	0,80	0,46
29	0,31	1,69	0,64	0,47	0,15	0,18
30	3,79	7,41	2,51	2,84	0,65	0,56
31	0,28	1,24	0,44	0,32	0,15	0,22
32	1,73	5,26	1,80	0,78	0,42	0,32
33	0,36	0,65	0,25	0,41	0,09	0,06
34	0,60	2,03	0,71	0,22	0,40	0,09
35	0,00	0,60	0,23	0,00	0,00	0,03
Total	36,38	52,18	22,32	65,55	10,12	7,12
<C20	20,10	3,97	5,49	53,89	5,67	3,55
>C22	16,29	48,21	16,83	11,66	4,45	3,57
<C20/>C22	1,2	0,1	0,3	4,6	1,3	1,0

V LES ANALYSES MULTIVARIEES

Malgré les difficultés et les biais des approches multimarqueurs (Saliot *et al.*, 2002a), il est intéressant de comparer les messages fournis par les différentes classes de biomarqueurs lipidiques afin de s'assurer une meilleure compréhension de la géochimie du milieu. Comme exposé dans le premier chapitre, alors que les organismes sources des alcools linéaires sont relativement bien identifiés, certains biomarqueurs ont des origines multiples ou non identifiées (e.g. les stérols et les hydroxy acides). Leur utilisation est alors délicate, particulièrement dans le domaine des marges continentales où les apports en matériel organique sont mixtes. Les méthodes d'analyses multivariées peuvent alors être utilisées comme aide à l'interprétation qualitative de ces résultats. Elles permettent de dégager les propriétés essentielles qui sous-tendent les données, là où les analyses plus simples fournissent difficilement le fil conducteur. Ces techniques sont robustes et constituent des approches complémentaires aux études « multimarqueurs », où différentes classes de biomarqueurs sont interprétées en parallèle. Ainsi, ces méthodes statistiques complexes sont d'une aide inestimable pour l'étude des signatures des marqueurs, ainsi que pour l'étude de la variabilité spatio-temporelle de la composition de la MO des sédiments (Yunker *et al.*, 1995; Mudge and Norris, 1997; Fernandes *et al.*, 1999; Zimmerman and Canuel, 2001).

L'objectif du présent chapitre est de confronter les différents biomarqueurs aux origines complexes avec ceux dont les organismes sources sont plus précisément identifiés (ici les alcools linéaires), afin de préciser l'origine (marine, terrestre ou bactérienne) de ces marqueurs. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de réaliser des analyses en composantes principales (ACP).

V.1 Les matériels et méthodes

V.1.1 Les échantillons

Le jeu de données comprend l'ensemble des 14 échantillons précédemment étudiés, sédiments de surface et pièges à particules (Tableaux récapitulatifs II.1 et II.2) prélevés durant les différentes campagnes du programme BIOZAÏRE.

V.1.2 Le traitement statistique

Brièvement, dans un jeu compliqué de données, l'ACP permet l'identification d'un nombre plus petit d'axes principaux définissant le maximum de variance observée au sein des données. Cette technique permet de visualiser les individus dans ce nouvel espace défini par les axes principaux, de savoir quelles variables interviennent le plus dans la construction de ces axes, permettant ainsi de déterminer la signification des axes. Elle permet aussi la visualisation et l'analyse des corrélations entre les variables (Legendre and Legendre, 1984).

Avant d'exécuter les ACP, les données brutes ($\mu\text{g/g}$ de sédiment sec) ont été soumises à différents traitements. Dans le cas des composés non détectés dans certains échantillons, la concentration brute a été remplacée par la limite de détection ($10^{-5} \mu\text{g/g}$). A la concentration brute est ajoutée la moitié de la limite de détection. Les concentrations sont alors converties en proportions par rapport à la concentration totale de la classe homologue (concentrations relatives d'alcools, de stérols, et d'hydroxy acides). Cette transformation permet de s'affranchir des différences de concentrations observées entre les classes de lipides. Dans une seconde étape, nous avons calculé le logarithme népérien de ces concentrations relatives. Cette transformation logarithmique a pour effet de normaliser les données, et peut être particulièrement utile lors de distributions asymétriques (Tolosa *et al.*, 2003; Mudge and Duce, 2005). Ces traitements ont permis de s'assurer de la multinormalité des données (test de Kolmogorov-Smirnov, seuil de signification à 5%). En effet, si 30 % des variables (biomarqueurs lipidiques) ne suivent pas la loi gaussienne en concentrations brutes, seules 5% demeurent non gaussiennes lorsque ces transformations sont calculées. Enfin, toutes les variables sont centrées réduites avant les analyses. Cette procédure a pour but d'éviter les déviations dues à des écarts de concentrations.

Les ACP ont été réalisées à l'aide de XLStat, logiciel d'analyse de données et de statistiques pour Microsoft Excel. Le type de matrice choisi est Pearson, ce qui signifie que les calculs sont basés sur une matrice composée des coefficients de corrélation de Pearson, qui est le coefficient le plus communément utilisé.

Compte tenu de la complexité du jeu de données (14 individus ou échantillons et 81 variables ou composés), deux ACP ont été réalisées indépendamment sur les 14 individus (échantillons). La première a été effectuée avec les alcools, stérols, diols et kétols, alors que la seconde prend en compte les alcools avec les hydroxy acides. Les alcools à 12 et 13 atomes de C n'ayant été détectés que dans un échantillon, probablement du fait de leur volatilité, ils

n'ont pas été pris en compte lors des analyses. Néanmoins, ils ont été ajoutés en tant que variables supplémentaires afin de pouvoir les positionner dans le plan factoriel. Il a été fait de même avec les hydroxy acides α C28, α C29, α C31, α C32, ω C31, (ω -1) C29 et (ω -1)C31 identifiés seulement au sein de 1 ou 3 échantillons.

Dans chaque cas les 2 premiers axes principaux ont été retenus. Ces 2 axes permettent d'expliquer la majorité de la variance observée du jeu de données. Avec les coordonnées des variables suivant les axes, ils justifient la qualité de la représentation.

V.2 Les biomarqueurs

Parmi les 81 composés identifiés se trouvent : 23 alcools linéaires (*n*-alcools), 4 alcools ramifiés, 13 stérols, et 37 hydroxy acides (FAOH), dont 13 α -FAOH, 16 ω -FAOH, 8 (ω -1)-FAOH, 2 diols et 2 kétols. Les alcools représentent souvent la classe majoritaire avec 27 à 71% des composés détectés. Suivent les stérols qui constituent 8 à 39% des composés identifiés, les FAOH, 1 à 39%, et les diols et kétols, 2 à 29% (Tableau V.1).

Tableau V.1 : Contribution des classes de biomarqueurs au sein des échantillons (% des composés identifiés).

Echantillon	<i>n</i> OH	Stérols	FAOH	diols et kétols
400 m Levée	28	34	26	12
400 m Turbidite	26	39	7	29
30 m Turbidite	57	12	30	0
BZ1_Levée	71	10	16	3
BZ2_ Levée	46	17	32	5
BZ3_ Levée	41	16	36	6
400 m Pélagique	30	59	1	10
BZ1_ Pélagique	68	12	12	8
BZ2_ Pélagique	61	8	21	10
BZ3_ Pélagique	27	28	27	18
BZ3_ Chenal	39	21	37	3
BZ3_ Tête	32	32	27	9
BZ3_ Milieu (R')	39	18	39	4
BZ3_ Lobe	38	23	37	2

V.2.1 Les *n*-Alcools

Les résultats des alcools linéaires et ramifiés ont été présentés dans les 2 chapitres précédents. Dans les 2 articles constituant le chapitre III, nous avons exposé les différentes origines des alcools, et ainsi expliqué leur intérêt dans une telle problématique d'étude des

apports en matériel marin et terrigène. Brièvement, les alcools à courtes chaînes carbonées ($<C_{20}$) sont synthétisés par les organismes planctoniques, alors que ceux à longues chaînes ($>C_{22}$) proviennent essentiellement des cires cuticulaires des végétaux supérieurs.

La concentration totale en alcools varie entre 7,1 et 337,1 µg/g. Des *n*-alcools entre 12 et 35 atomes de C ont été identifiés. Leurs concentrations varient entre 0,03 et 198,8 µg/g. Les alcools à 12 et 13 atomes n'ont été détectés que dans le sédiment superficiel prélevé à la station Pélagique lors de BZ2. La distribution des *n*-alcools est bimodale avec des maxima en *nC₁₆* ou *nC₁₈* et *nC₂₈* ou *nC₃₀*, indiquant des apports mixtes en MO marine et terrigène, dont les contributions varient considérablement entre les échantillons. Les alcools ramifiés représentent une minorité des alcools détectés. Les alcools ramifiés indiquent des degrés d'activité bactérienne distincts entre les échantillons (Chapitre III.1).

V.2.2 Les stérols

La concentration totale en stérols varie entre 1,3 et 665,1 µg/g. La distribution des stérols diffère entre les échantillons (Tableau V.2). Treize stérols de 27 à 30 atomes de C ont été identifiés: C_{27Δ5,22}; C_{27Δ22}; C_{27Δ5}; C_{27Δ0}; C_{28Δ5,22}; C_{28Δ22}; C_{28Δ5}; C_{28Δ0}; C_{29Δ5,22}; C_{29Δ22}; C_{29Δ5}; C_{29Δ0}; et le dinostérol, stérol en C₃₀ (C₃₀ dino). Les stérols en C₂₇ et C₂₈ sont d'origines planctoniques, alors que les stérols en C₂₉ (C_{29Δ5,22} et C_{29Δ5}) sont des composés caractéristiques des plantes supérieures. Néanmoins, le C_{28Δ5} est aussi un composé abondant des plantes supérieures, et les stérols en C₂₉ ont aussi été trouvés en abondance chez de nombreuses espèces d'algues planctoniques. De plus, il faut prêter attention à la stéréochimie du groupement alkyle en C₂₄. Deux épimères (24 $α$ et 24 $β$) existent et ne sont pas séparés à l'aide des colonnes apolaires généralement utilisées (Volkman, 1986). Ainsi, le stérol C_{29Δ5} produit par les plantes supérieures présente une configuration 24 $α$ (sitostérol), alors que les algues planctoniques synthétisent des stérols de configuration 24 $β$ (clionastérol). Néanmoins, certaines espèces phytoplanctoniques produisent des stérols en 24 $α$ ou 24 $β$, mais rarement les 2 simultanément.

Les stérols en C₂₇ sont majoritaires par rapport aux autres stérols dans les échantillons des pièges à particules 400 m Levée et 400 m Turbidite, ainsi que 400 m Pélagique. Le C_{27Δ22} représente le stérol majoritaire dans ces échantillons avec respectivement 40, 50 et 48% des stérols détectés. La présence importante des stérols en C₂₇ dans les pièges à particules à 400 m souligne l'origine planctonique de ces marqueurs, et indique que les apports terrigènes par

le panache de surface du Zaïre sont faibles comparés à la production marine. Les stérols en C28 représentent en moyenne 20% des stérols. Pour tous les autres échantillons, les stérols en C29 sont majoritaires, dans des proportions variant entre 35 et 72%. Dans l'échantillon de turbidite, prélevé grâce au piège à 30 m, le stérol C_{29Δ22} représente 53% des stérols analysés. Ces stérols confirment les forts apports en matériel d'origine terrigène suggérés lors de l'étude de la distribution des *n*-alcools. Dans le sédiment échantillonné à la station Pélagique lors de BZ2, seuls les stérols C_{27Δ5} et C_{27Δ0} et C_{29Δ5} et C_{29Δ0} ont été détectés ; le C_{29Δ0} domine avec 53% des stérols.

Tableau V.2 : Concentrations totales en stérols (µg/g) et les contributions relatives en fonction de leur nombre de C (% des stérols totaux).

Echantillon	Σ stérols	C27	C28	C29	C30
400 m Levée	118,9	56	27	17	0
400 m Turbidite	66,60	79	15	2	4
30 m Turbidite	23,60	27	0	73	0
BZ1_Levée	4,92	28	22	47	3
BZ2_Levée	19,19	24	27	49	0
BZ3_Levée	8,83	22	22	47	8
400 m Pélagique	665,05	63	20	15	2
BZ1_Pélagique	12,01	34	27	38	1
BZ2_Pélagique	1,27	28	0	72	0
BZ3_Pélagique	7,33	22	21	44	13
BZ3_Chenal	29,71	19	27	50	4
BZ3_Tête	16,55	30	25	35	10
BZ3_Milieu (R')	26,45	21	27	45	8
BZ3_Lobe	32,62	32	23	40	5

V.2.3 Les diols et kétols

Les diols et kétols à 30 et 32 atomes de C ont été détectés au sein de tous les échantillons, sauf dans le piège contenant les particules du courant de turbidité (Tableau V.3). Très peu d'études rapportent la présence de diols et kétols dont la longueur de chaîne est inférieure à 28 atomes de C, ou supérieure à 32 atomes de C (Versteegh *et al.*, 1997). Leurs concentrations varient entre 0,3 et 55,1 µg/g. Les concentrations maximales sont enregistrées pour l'échantillon de pièges à particules de la station Pélagique, à 400 m au dessus du fond. Ces 2 observations suggèrent l'origine phytoplanctonique de ces composés. La présence de ces composés a été rapportée chez les algues eustigmatophycées marines du genre *Nannochloropsis* ainsi que chez les eustigmatophycées d'eau douce. Cependant, la distribution des diols entre les espèces d'algues eustigmatophycées est très homogène : les

molécules dont la fonction –OH se situe en ω 18 sont prédominantes, le ω 18 1,15 C32 diol étant le composé majoritaire. Or, dans notre étude le ω 16 1,15 C30 diol prédomine sur le ω 18 1,15 C32 diol sauf au sein des échantillons de sédiment prélevés aux stations Chenal en Milieu lors de BZ3. Il pourrait donc s'agir d'une source phytoplanctonique différente des eustigmatophycées.

Tableau V.3 : Concentrations des diols et kétols ($\mu\text{g/g}$; - = non détecté)

Echantillon	ω 16 1,15 C30 diol	ω 16 1,15 C30 kétol	ω 18 1,15 C32 diol	ω 18 1,15 C32 kétol
400 m Levée	20,2	9,9	3,5	8,8
400 m Turbidite	25,5	14	3	7,1
30 m Turbidite	-	-	-	-
BZ1_Levée	0,7	0,3	-	0,6
BZ2_Levée	1,8	1	1,5	1,2
BZ3_Levée	1,2	0,5	0,7	0,9
400 m Pélagique	55,1	29	7,9	18,4
BZ1_Pélagique	3,6	2	-	1,9
BZ2_Pélagique	1,4	-	0,3	0,05
BZ3_Pélagique	1,9	1	0,4	1,3
BZ3_Chenal	1,3	0,8	1,7	0,7
BZ3_Tête	1,9	0,97	0,74	1,2
BZ3_Milieu (R')	1,4	1	2	0,9

V.2.4 Les hydroxy acides

La concentration totale en FAOH varie entre 3,5 et 90,0 $\mu\text{g/g}$ (Tableau V.4). Trois classes de FAOH ont été identifiées : les α -FAOH entre 20 et 34 atomes de C, les ω -FAOH entre 16 et 32 atomes de C, et les $(\omega-1)$ -FAOH entre 24 et 32 atomes de C. Leurs concentrations totales respectives varient entre 0,5 et 22,8 $\mu\text{g/g}$ pour les α -FAOH, 2,0 et 54,4 $\mu\text{g/g}$ pour les ω -FAOH, et 0,1 et 14,8 $\mu\text{g/g}$ pour les $(\omega-1)$ -FAOH. Les ω -FAOH sont majoritaires avec en moyenne 60% des FAOH totaux détectés. Ces FAOH dérivent des cutines et subérines des plantes supérieures continentales et marines (herbiers, e.g. les Posidonies) (Garcette-Lepecq *et al.*, 2004). Cette classe atteint 95% des FAOH dans l'échantillon de piège de la turbidite, suggérant son origine terrigène. Les α -FAOH représentent 25% des FAOH, suivis par les $(\omega-1)$ -FAOH avec 15%. Les origines de ces composés sont mixtes : algues et herbiers pour α - et bactéries méthanotrophes pour les $(\omega-1)$ -FAOH (Volkman *et al.*, 1998; Wakeham, 1999; Garcette-Lepecq *et al.*, 2004).

Tableau V.4 : Concentrations totales en hydroxy acides ($\mu\text{g/g}$) et les contributions des différentes classes (% des FAOH totaux).

Echantillon	Σ FAOH	α - FAOH	ω - FAOH	$(\omega-1)$ - FAOH
400 m Levée	90,0	25	58	16
400 m Turbidite	11,4	31	68	1
30 m Turbidite	57,3	0	95	5
BZ1_ Levée	8,0	22	59	19
BZ2_ Levée	36,3	25	60	15
BZ3_ Levée	19,5	20	65	15
400 m Pélagique	9,9	67	33	0
BZ1_ Pélagique	11,2	37	31	31
BZ2_ Pélagique	3,5	14	57	28
BZ3_ Pélagique	7,0	25	51	25
BZ3_ Chenal	53,9	21	67	12
BZ3_ Tête	14,3	23	56	21
BZ3_ Milieu (R')	56,5	21	66	13
BZ3_ Lobe	54,0	21	70	9

V.3 Les analyses en composantes principales

V.3.1 Les *n*-Alcools, stérols et diols/kétols

L'ACP réalisée à partir des données d'alcools, stérols et diols/kétols, dégage deux axes principaux F1 et F2, expliquant respectivement 37 et 20% de la variance des données, soit 57% de la variance totale observée. Les positions des variables projetées suivant les 2 axes F1 et F2 sont représentées graphiquement par la Figure V.1, et leurs coordonnées récapitulées en Figure V.2.

L'axe F1 permet d'opposer 2 groupes. Les alcools à longues chaînes, de $n\text{C}_{22}$ à $n\text{C}_{35}$, d'origine terrigène, ainsi que le $n\text{C}_{19}\text{OH}$ et les stérols $\text{C}27\Delta 5$, $\text{C}29\Delta 5,22$, $\text{C}29\Delta 22$ et $\text{C}29\Delta 5$ et le $\omega 18\ 1,15\ \text{C}32$ diol montrent une contribution positive. De l'autre côté, les alcools à courtes chaînes $n\text{C}_{14}$ à $n\text{C}_{20}$ d'origine planctonique, ainsi que les alcools ramifiés d'origine bactérienne et le $\omega 16\ 1,15\ \text{C}30$ diol ont une contribution négative suivant F1. Cet axe distingue donc les composés suivant leur origine terrigène ou marine. Les *n*-alcools $\text{C}_{14}-\text{C}_{20}$ et les *n*-alcools $\text{C}_{24}-\text{C}_{35}$ présentent respectivement les plus fortes contributions négatives et positives sur F1 (Figure V.2), donnant la signification de l'axe F1. Les *n*-alcools $>\text{C}_{22}$ indiquent l'origine terrigène des stérols $\text{C}29\Delta 5,22$, $\text{C}29\Delta 22$ et $\text{C}29\Delta 5$. L'origine des composés $\text{C}27\Delta 5$, $n\text{C}_{19}\text{OH}$ et $\omega 18\ 1,15\ \text{C}32$ diol demeure incertaine. Des apports mixtes marin et terrigène pourraient expliquer les faibles contributions positives suivant F1 de $\text{C}27\Delta 5$ et $n\text{C}_{19}\text{OH}$. Cependant, le $\text{C}27\Delta 5$ n'a aucune origine terrigène connue.

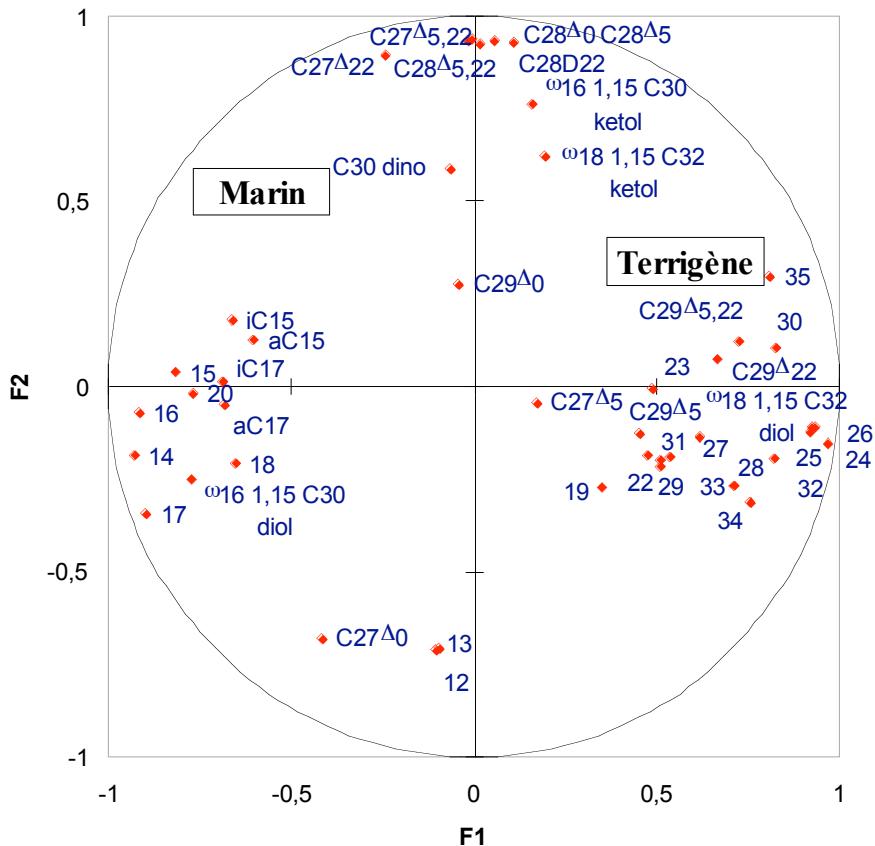


Figure V.1: Projections des variables alcools, stérols, et diols/kétols sur les 2 axes principaux F1 et F2.

Il dérive du phytoplancton ou plus souvent du zooplancton, où il peut constituer jusqu'à 90% des stérols. Si comme notre étude des coefficients de corrélation entre *n*-alcools (c.f III.1) le montre, l'alcool *n*C₂₀ a une origine ambiguë, cela n'est pas encore répertorié pour le *n*C₁₉. Le ω 18 1,15 C32 diol a une contribution suivant F1 relativement forte (0,5), suggérant son origine terrigène, mais qui peut aussi traduire son origine allochtone. La présence de diols à longue chaîne dans des environnements sédimentaires lacustres a été peu répertoriée. Cela traduit plus probablement le peu d'études s'étant intéressées à ces marqueurs (voir Volkman et al. 1999 pour revue). Les diols à longues chaînes (C28-C30) ont été répertoriés chez des espèces d'eustigmatophycées d'eaux douces (Volkman et al., 1999). Ces organismes peuvent donc avoir synthétisé ce ω 18 1,15 C32 diol. Cependant, les diatomées sont l'espèce phytoplanctonique prédominante dans le fleuve Zaïre.

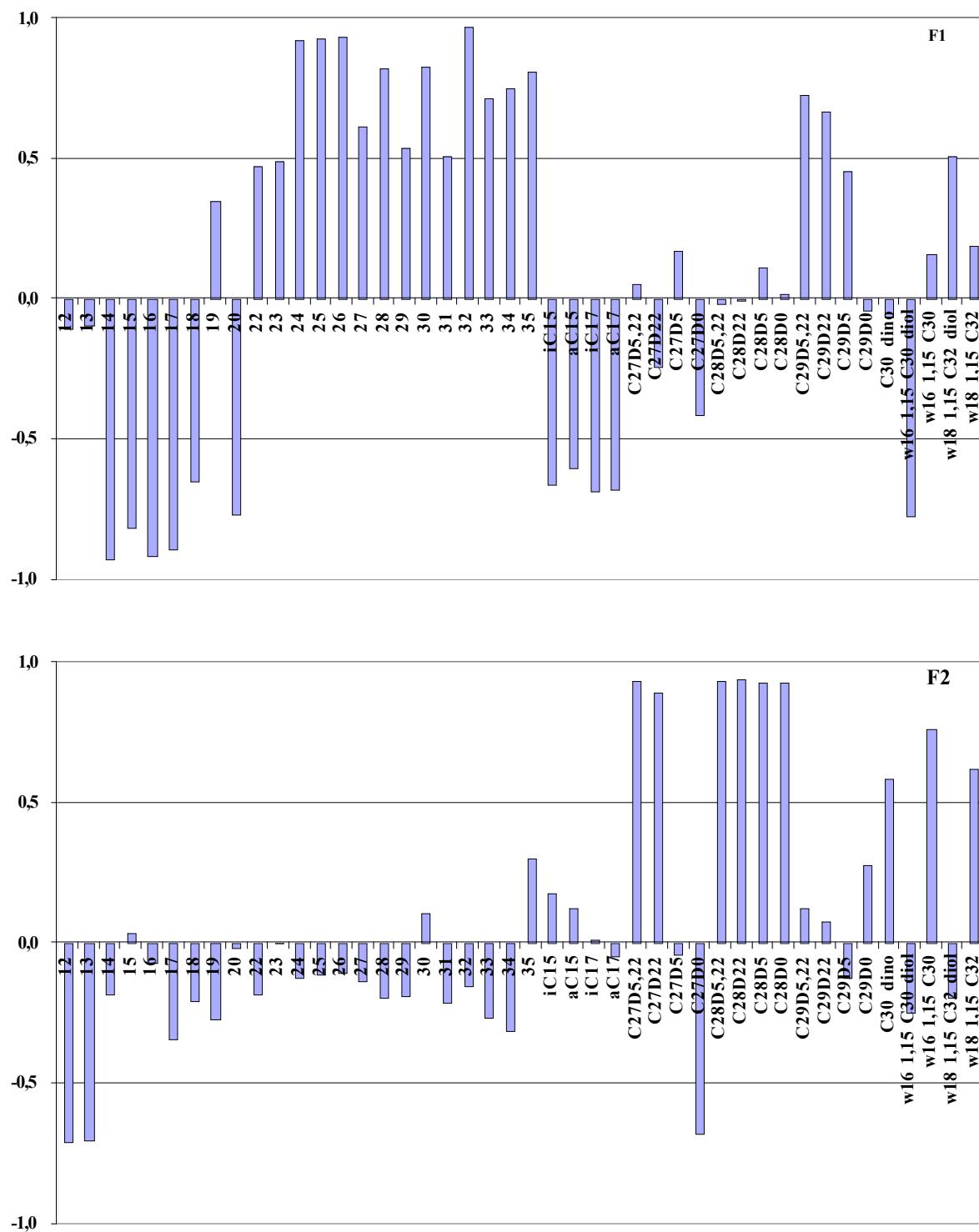


Figure V.2 : Contributions positives ou négatives de chacune des variables suivant les 2 premiers axes principaux F1 et F2 de l'ACP.

Le deuxième axe, F2, permet de différencier un troisième pôle, aux contributions positives, comprenant les stérols C27Δ5,22, C27Δ22, C28Δ5,22, C28Δ22, C28Δ5, C28Δ0, et C30 dino ainsi que les 2 kétols (ω 16 1,15 C30 et ω 18 1,15 C32). A ce groupe de stérols, s'oppose le C27Δ0. Les stérols C27Δ5,22, C27Δ22, C28Δ5,22, C28Δ22, C28Δ5, C28Δ0 présentent les plus fortes contributions positives suivant F2 (Figure V.2). Ces composés ont des contributions faibles suivant F1. Une première hypothèse est que ce groupe de stérols a des origines mixtes, marines et terrigènes. Néanmoins, les organismes sources des stérols C28Δ5,22 et C30 dino (respectivement diatomées et dinoflagellés) suggèrent l'origine phytoplanctonique de cet ensemble de stérols. L'axe F2 dégage une deuxième composante planctonique, de nature différente de celle définie par des valeurs négatives de F1. Ce groupe de composés ne contient que des composés à longues chaînes carbonées (stérols et kétols). Or les stérols présentent des structures stables du fait de la présence de cycles et de leurs longues chaînes carbonées. Les stérols ainsi que les kétols sont donc relativement stables vis-à-vis de la dégradation, comparés aux alcools à courte chaîne. L'origine des kétols demeure jusqu'à présent sujette à discussion : produits de dégradation ou composés diagénétiquement indépendants des diols. La distribution suggère ici une source phytoplanctonique propre aux kétols. L'axe F2 semble différencier les composés d'origine planctonique selon leur état de dégradation. Les composés terrigènes étant moins susceptibles, ils ne forment qu'un seul pôle. Ces lipides terrestres montrent généralement une résistance plus importante vis-à-vis de la dégradation, probablement due à leur incorporation dans la matrice macromoléculaire.

Deux composés (C29Δ0 et C27Δ0) se distinguent des 3 groupements. La faible contribution de C29Δ0 suivant F2 (0,3) et F1 (-0,0) suggère des organismes sources mixtes pour ce composé. Les contributions négatives de C27Δ0 suivant F1 et F2, semblent indiquer son origine phytoplanctonique, et un état de dégradation étonnamment élevé. De faibles concentrations pourraient expliquer sa mauvaise représentation, mais ce n'est pas le cas ici. Les stanols C27Δ0 et C29Δ0 n'appartiennent pas aux mêmes groupes que leurs stérols homologues C27Δ5 et C29Δ5, suggérant qu'ils ne dérivent pas de la réduction des stérols, mais ont une origine différente. Les stanols peuvent être issus de la réduction de l'insaturation des stérols. Cette réduction peut être due à un processus chimique lié à un environnement réducteur ou au processus biologique des bactéries. Cela suggère des sources différentes pour les 2 composés homologues.

V.3.2 Les *n*-Alcools et FAOH

Une seconde ACP a été réalisée à partir des données d'alcools et d'hydroxy acides. Les deux premiers axes de cette ACP, F1 et F2, expliquent respectivement 39 et 20% de la variance des données, soit 59% de la variance totale.

Comme lors de l'ACP précédente, deux groupes se distinguent en fonction de leur valeur positive ou négative suivant F1 (Figure V.3). Les *n*-alcools C₁₄-C₂₀ (excepté le C₁₉) présentent les plus fortes contributions positives suivant F1, alors que les fortes contributions négatives sont observées pour les *n*-alcools dont la longueur de chaîne est supérieure. D'après ces valeurs des contributions des *n*-alcools <C₂₀ et >C₂₂, cet axe semble expliquer la variance selon l'origine marine (F1>0) ou terrigène (F1<0).

Cependant, aucune tendance marquée dans la répartition des hydroxy acides α , et des ω n'est observée suivant aucun des 2 axes. Par contre, les (ω -1)-FAOH à chaîne à nombre impair de C présentent une composante suivant F1 positive alors que ces mêmes composés à nombre pair de C ont une composante négative, suggérant une origine respectivement marine et terrigène. Lorsque des ACP sont réalisées sur des groupes séparés (*n*-alcools avec chaque classe de FAOH) aucune tendance n'est observée.

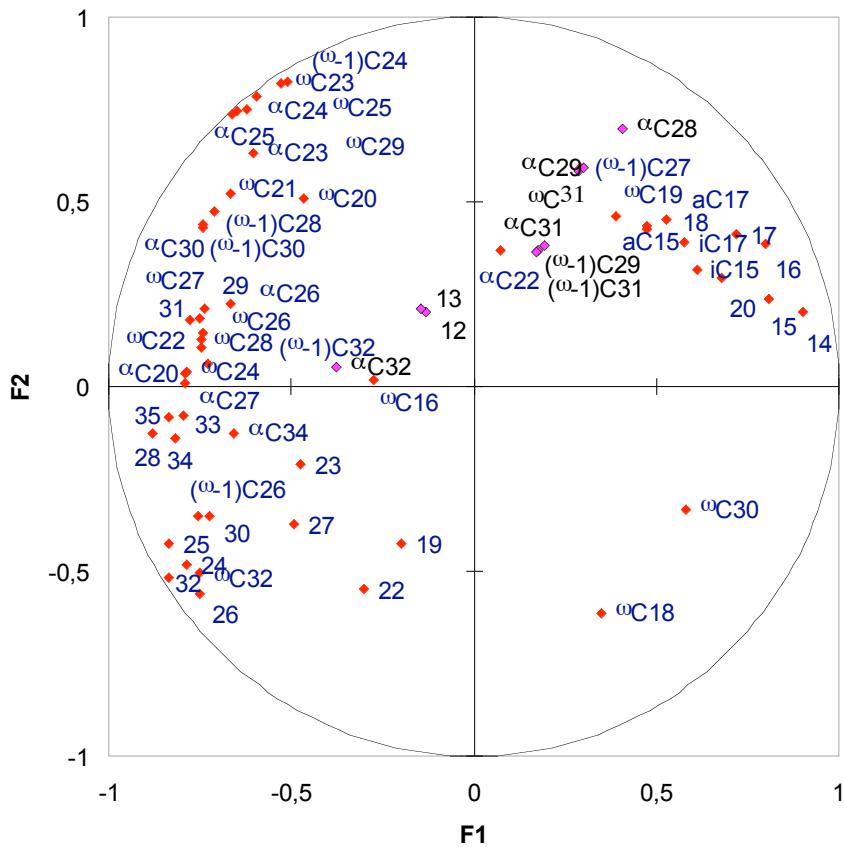


Figure V.3 : Projections des variables alcools et hydroxy acides sur les 2 axes principaux F1 et F2.

V.3.3 Les variations spatio-temporelles

La projection des individus suivant les 2 axes principaux F1 et F2 (Tableau V.5 ; Figure V.4) permet d'étudier les variations, spatiales voire temporelles des signatures biogéochimiques. Les sites se distribuent principalement le long de l'axe F1 pour douze d'entre eux. Cette répartition indique des apports mixtes en matériel organique, dont les contributions marine et terrigène varient fortement. L'échantillon de piège à 400 m de la station Pélagique (G), à la valeur F1 la plus négative, représente le pôle marin de référence de notre jeu de données. Les échantillons prélevés lors de BZ3 aux stations Chenal, Regab et Lobe (K, M et N) et à Levée lors de BZ2 (E) constituent le pôle terrigène, de part leurs fortes valeurs positive de F1. Ces quatre sédiments superficiels sont issus du matériel turbiditique. En effet, les stations Chenal, Regab et Lobe sont situées dans le chenal. Le sédiment superficiel prélevé à Levée lors de BZ2 est directement issu du débordement d'un courant de turbidité.

Tableau V.5 : Dénomination des stations et du code utilisé pour l'ACP, et les rapports $(\Sigma C_{14}-C_{20})/(\Sigma C_{22}-C_{35})$.

Station	Code	$\langle C_{20} \rangle / C_{22}$
400 m Levée	A	1,8
400 m Turbidite	B	1,8
30 m Turbidite	C	0,5
Levée (BZ1)	D	1,2
Levée (BZ2)	E	0,1
Levée (BZ3)	F	0,3
400 m Pélagique	G	6,4
Pélagique (BZ1)	H	4,6
Pélagique (BZ2)	I	1,3
Pélagique (BZ3)	J	1,0
Chenal (BZ3)	K	0,1
Tête (BZ3)	L	0,4
Milieu (BZ3)	M	0,1
Lobe (BZ3)	N	0,1

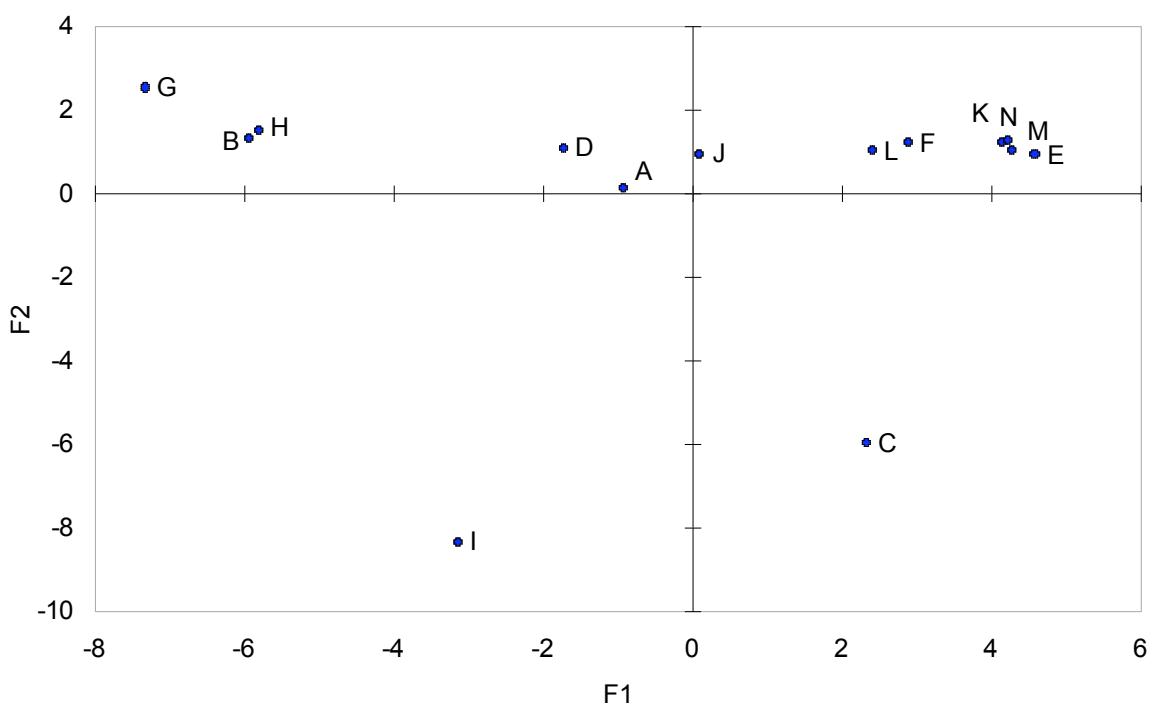


Figure V.4 : Projection des individus (sites) suivant les 2 axes principaux F1 et F2.

Entre ces 2 pôles les échantillons forment un gradient. Les échantillons prélevés à Tête et Chenal lors de BZ3 (L et F) présentent des contributions suivant F1 positives, témoins de leur caractère terrigène. À partir de J (Pélagique BZ3) le caractère marin prime pour les

échantillons de sédiment, Pélagique et Levée à BZ1 (H et D), et de pièges à particules, 400 m Levée et 400 m Turbidite (A et B). Le gradient observé suivant l'axe F1 suit les valeurs du rapport des *n*-alcools à courtes chaînes sur les *n*-alcools à longues chaînes, ($\Sigma C_{14}\text{-}C_{20}$)/($\Sigma C_{22}\text{-}C_{35}$), depuis 0,1 pour le pôle terrigène à 6,4 pour celui marin.

Cependant, deux sites se distinguent par des valeurs de F2 fortement négatives (C et I). Ces échantillons pourraient contenir une signature de dégradation plus marquée que le reste de l'ensemble des échantillons. Le piège 30 m Turbidite (C) a prélevé le matériel issu du débordement du courant de turbidité. Ce matériel, majoritairement terrigène, a été charrié par le fleuve et a probablement été remanié longtemps sur le plateau continental et/ou dans le canyon. Ce résultat est cohérent avec celui trouvé lors de l'étude du rapport des *n*-alcools $<C_{20}$ à nombre impair de C par rapport à ceux à nombre pair. Cet échantillon présente le plus fort rapport (0,26). Cependant la signature du sédiment superficiel à Pélagique à BZ2 est inexpliquée.

V.4 Conclusions

L'analyse en composantes principales (ACP) des alcools, stérols, diols et kétols de la composition lipidique des sédiments superficiels et des particules permet de distinguer 3 sources différentes de ces composés. Ces groupements sont identifiés en fonction de leurs origines et de leur état de dégradation.

Le premier axe, responsable de la majorité de la variance totale (37%), différencie les composés d'origine autochtone de ceux d'origine allochtone. En effet, il distingue les alcools à courtes chaînes linéaires et ramifiés d'origines respectives planctonique et bactérienne, des alcools linéaires à longues chaînes d'origine terrigène. Il permet de préciser l'origine terrigène de quelques stérols.

Le deuxième axe, représentant 20% de la variance, semble différencier les composés phytoplanctoniques en fonction de leurs degrés de dégradation. Le troisième groupement est, en effet, constitué majoritairement de stérols à 27 et 28 atomes de C et de kétols à 30 et 32 atomes de C. Leur longueur de chaîne, et les cycles dans le cas des stérols, leur confèrent une plus grande résistance vis-à-vis de la dégradation.

Les stérols usuellement utilisés comme marqueurs des apports terrigènes peuvent aussi être synthétisés par certaines algues. L'ACP de la composition lipidique permet de clarifier l'origine de certains marqueurs. Ainsi, elle révèle que le C_{28Δ5} a une origine phytoplanctonique. Ici, sur la marge équatoriale ouest africaine, il s'agit probablement de

diatomées qui constituent l'espèce phytoplanctonique marine majoritaire. L'ACP suggère aussi que le C₂₉Δ0 ne dérive pas de la réduction du C₂₉Δ5 terrigène, mais a une origine propre. Elle révèle aussi des sources différentes pour les kétols et diols. L'utilisation des certains biomarqueurs est particulièrement difficile dans les milieux où les apports sont mixtes, et est facilitée par l'ACP.

L'ACP permet aussi l'étude des signatures biogéochimiques des sites et de leur répartition spatiale. Les échantillons de pièges de particules se distinguent par leur composante autochtone plus prononcée, au contraire des sédiments prélevés dans le chenal, sous influence des turbidites et de leurs apports importants en matériel allochtone. L'ACP des *n*-alcools et stérols vient confirmer nos études du matériel sédimentant sur la marge équatoriale ouest africaine basées simplement sur les alcools linéaires (Chapitre III). Elle semble aussi différencier le sédiment superficiel de la station Pélagique des autres sites, observation invisible lorsque seule l'étude des alcools est prise en compte. L'ACP permettant l'analyse simultanée d'un grand nombre de données et de classes de lipides, intègre une vision plus précise des composantes du matériel sédimentaire. Il s'agit par excellence d'un outil complémentaire à l'étude des différentes classes de marqueurs lipidiques.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La marge continentale ouest africaine présente un canyon sous-marin très profond depuis l'estuaire du fleuve Zaïre jusqu'aux plaines abyssales. Cette connexion directe serait responsable de l'activité toujours observée actuellement, malgré la hausse du niveau marin, et qui se caractérise par des courants de turbidité réguliers.

La compréhension de la sédimentation organique sur cette marge et du fonctionnement du système de l'éventail sous-marin du Zaïre s'inscrit dans la problématique plus large de distinguer les contributions marine et terrigène dans les sédiments marins pour une meilleure estimation du cycle du carbone global. Les teneurs en carbone organique dans cette zone sont en effet particulièrement importantes, et une large fraction de la matière organique est présumée dériver des apports véhiculés par le fleuve Zaïre. De plus, ces apports terrigènes influencent les milieux profonds et pourraient être responsables du développement d'une faune particulièrement riche, ainsi que du minimum d'oxygène observé le long de la marge à 4000 m de profondeur.

Conclusions

En nous basant sur l'étude des biomarqueurs alcools, nous avons examiné les origines, marine et terrigène, des apports organiques et leurs modes de transfert jusqu'à l'océan profond. Particulièrement, l'étude de la distribution des alcools linéaires, des proportions relatives des alcools à courtes chaînes carbonées d'origine planctonique et bactérienne, et de ceux à longues chaînes carbonées, dérivant majoritairement des cires cuticulaires des végétaux supérieurs, suggère les conclusions suivantes concernant la matière organique au pied de la marge :

- (i) Les apports sont mixtes, marin et terrigène. Cependant, les alcools à longues chaînes carbonées d'origine terrigène sont majoritaires (83%) dans la zone du chenal, suggérant des apports de matériel organique terrestre importants jusqu'aux plaines abyssales à des centaines de kilomètres de l'embouchure du fleuve Zaïre.
- (ii) Deux modes de transport de ces 2 types d'apports se distinguent : le panache de surface du fleuve et le canyon sous-marin via les courants de turbidité.
- (iii) Les apports en alcools dérivant du plancton marin et des bactéries marines sont majoritairement liés aux apports en nutriments par le panache de surface. Les eaux du fleuve Zaïre sont principalement riches en silice, qui stimule le développement

des diatomées dans le panache. Néanmoins, le panache du Zaïre emporte une certaine fraction de matériel terrestre. L'influence du panache est plus nettement visible à la station Levée qu'à la station située au sud, Pélagique. En effet, la proportion d'alcools à longues chaînes y est supérieure. Les cartes SeaWiFS montrent que les maxima de coefficient d'atténuation diffuse (turbidité) et de chlorophylle *a* (biomasse phytoplanctonique) se propagent dans la direction Ouest-Nord Ouest. La production primaire à l'embouchure du fleuve est limitée, probablement par la turbidité et le mélange des eaux du fleuve Zaïre. Les apports en sédiment en alcools d'origine marine atteint un maximum plus au large, puis diminue légèrement. Ceci résulte vraisemblablement de la combinaison de 2 phénomènes : la diminution de l'influence du panache et la dilution des nutriments par les eaux salées, avec l'augmentation de la hauteur de la colonne d'eau, induisant une plus grande dégradation de ces composés labiles.

- (iv) Le matériel particulaire provenant des courants de turbidité débordant des flancs du chenal a une nature différente du matériel qui sédimente depuis la surface. Il présente une forte composante terrigène (68% des alcools sont à longues chaînes carbonées), soulignant le rôle majeur joué par ces phénomènes dans le transfert du carbone organique terrigène vers l'océan ouvert.
- (v) L'étude de la distribution spatiale des composantes marine et terrigène de la MO sédimentaire dans le canyon et sur les levées, depuis le plateau continental jusqu'à la plaine abyssale, révèle la dynamique particulière des turbidites dans le canyon, qui demeure difficile à appréhender. Les courants de turbidité sont canalisés par les flancs du canyon jusque dans sa partie inférieure, où des débordements ont lieu. Ces débordements n'ont peut-être pas lieu à chaque fois en fonction de l'énergie initiale et de la quantité de matériel. Seule la partie supérieure des turbidites déborde et se propage sur les levées. L'événement enregistré en mars 2001 a montré avoir une épaisseur inférieure à 400 m sur la levée sud. De plus, ces particules sont plus fines que celles confinées au fond du chenal, ce qui pourrait expliquer la différence de distribution des alcools observée. Les apports en alcools linéaires terrigènes y sont en effet moins importants que dans les sédiments situés à l'intérieur du chenal.
- (vi) L'influence des apports par les courants de turbidité s'observe dans le sédiment superficiel des levées. Ces apports ponctuels en matière organique, bien que majoritairement d'un caractère terrestre réfractaire, semblent stimuler les organismes benthiques qui, à leur tour, influencent la dégradation (e.g.

- bioturbation). Ainsi, la moitié des alcools terrigènes sont dégradés en l'espace de quelques mois.
- (vii) La zone d'étude se caractérise par une forte variabilité temporelle, tant dans les sédiments superficiels que dans le matériel en sédimentation. Les sédiments sur la levée du canyon sont régulièrement soumis à des événements turbiditiques. Ces derniers sont responsables de la variabilité temporelle que nous y avons observée. Il existe de plus une variabilité temporelle d'alcools, quantitative mais non qualitative, dans les pièges à 400 m à ce même site. Cette dernière serait liée à la variabilité du panache, i.e du débit du fleuve Zaïre et de ses apports en matière organique terrigène et en nutriments qui stimule la production phytoplanctonique et par là même les apports marins.
- En dehors de l'influence de l'éventail sous marin, les apports en alcools d'origine marine et terrigène varient aussi quantitativement et qualitativement (proportions) à la station de référence pélagique. Les phénomènes à l'origine de cette variabilité temporelle demeurent inconnus.

Si les biomarqueurs stérols ont été utilisés par les géochimistes organiciens dans de nombreuses études, leurs organismes sources sont divers (Volkman, 1986), rendant leur utilisation délicate, particulièrement en milieu côtier, où l'influence des fleuves et de ses apports allochtones (terrestre et planctonique) n'est nullement négligeable. L'analyse en composantes principales des données de biomarqueurs lipidiques est une méthode complémentaire à l'analyse des différentes classes de biomarqueurs. Elle permet de préciser l'origine de certains composés, et l'étude du signal terrigène sur les différents sites d'étude. L'étude simultanée des distributions des alcools linéaires et des stérols, complétée de l'analyse en composantes principales est donc particulièrement intéressante. Intégrant un plus grand nombre de données, elle permet d'affiner notre vision de la géochimie de la zone.

Perspectives

Pancost et Boot (2004) et Volkman (2005) soulignent l'intérêt des nouvelles techniques analytiques, comme le $\delta^{13}\text{C}$, pour choisir entre les sources alternatives, ou montrer qu'un biomarqueur peut dériver d'autres sources. D'autres méthodes analytiques sont en développement et prometteuses pour obtenir des informations plus fines sur les écosystèmes, ou pour résoudre le problème de sources de certains composés. Ainsi, Pancost et Boot (2004) soulignent aussi que l'intérêt de l'analyse du rapport isotopique de l'hydrogène. Volkman

(2005) présente une étude, combinant les biomarqueurs et des techniques de biologie moléculaire, des voies de biosynthèse de ces marqueurs. Cette approche permet de savoir si un marqueur peut ou non être synthétisé par un certain organisme.

L'analyse de la composition isotopique du carbone est l'approche la plus intéressante dans le cadre de notre étude (voir Holtvoeth *et al.* (2005)). Dans les systèmes naturels, 99 % du C est sous forme ^{12}C , quand seulement 1% est sous forme ^{13}C . Or les plantes assimilent préférentiellement le ^{12}C . Leur signature isotopique est alors le résultat des divers processus de transformation du C. Les rapports isotopiques peuvent alors distinguer les plantes en fonction de leur voie de photosynthèse (C3 vs. C4). La biomasse des plantes en C3 présente une signature isotopique enrichie (-10 à -16‰) par rapport à celle en C4 (-25 à -30‰). Les rapports isotopiques sont utilisés sur les alcanes linéaires par exemple pour étudier les apports en C3 et C4 (Pancost and Boot, 2004). Ils permettent aussi de distinguer les plantes terrestres des organismes photosynthétiques marins (-18 à -23‰). Ces derniers utilisent HCO_3^- qui est enrichi en ^{13}C par rapport au CO_2 dissous. Le rapport isotopique chez ces organismes est influencé par la température, la salinité, la concentration en CO_2 . Son utilisation permet de distinguer les sources marines des terrigènes. Si l'utilisation du $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ sur la matière organique globale est controversée, le rapport isotopique sur les biomarqueurs permet d'élucider l'origine des composés ubiquistes. Et malgré certaines limitations, l'usage du rapport isotopique de C des biomarqueurs est recommandé dans le cadre des études biogéochimiques et paléoclimatologiques (Tolosa *et al.*, 1999). Dans le cas de l'étude des alcools et stérols, la dérivatisation (silylation) introduit un changement isotopique. Aussi, une correction de la composition isotopique mesurée est nécessaire ; pour cela la composition isotopique de standards est déterminée après dérivatisation (Tolosa and de Mora, 2004). L'utilisation d'isotopie du carbone se développent, mais peu d'études concernent les alcools (Neunlist *et al.*, 2002; Tolosa *et al.*, 2003). Tolosa *et al.* (2003) montrent une signature isotopique enrichie de 2-3‰ pour le $n\text{C}_{16}\text{OH}$ comparée à celle du $n\text{C}_{18}\text{OH}$, qui suggère des sources différentes pour ces 2 composés.

L'autre perspective de ce travail concerne l'étude d'échantillons supplémentaires.

Ainsi, lors de la mission BIOZAÏRE 3, j'ai collecté des particules en suspension à 5 stations hydrologiques différentes, pour 2 hauteurs de la colonne d'eau: 50 m sous la surface et 15 m au dessus de l'interface eau/sédiment. Ces particules sont obtenues par filtration sur filtres GF/F (0,7 µm de granulométrie ; 147 mm de diamètre) de grands volumes d'eau prélevée avec la bathysonde (~40 L). Ces particules correspondent au matériel en suspension.

Au contraire des sédiments qui fournissent un signal intégré sur quelques années, ces particules représentent le milieu à un moment donné. Malheureusement, par manque de temps, ces échantillons n'ont pu être analysés dans le cadre de ma thèse. Pourtant, ils présentent un intérêt pour l'étude du matériel fin en suspension, et de son rôle possible dans le minimum d'oxygène observé à 4000 m.

En octobre 2004, le mouillage mis en place en janvier de cette même année à la station Chenal est signalé à la surface grâce à sa balise Argos. Les instruments (turbidimètre et courantomètre) révèlent 2 événements turbiditiques pendant cette période. La première, très intense, a eu lieu en mars 2004, et a fait basculer le mouillage qui n'a pas cassé. Les pièges à particules du mouillage situés à 30 m et 150 m au dessus du fond ont permis de collecter du matériel. En octobre 2004, un second courant de turbidité semble avoir eu lieu. Beaucoup de matériel a été récolté dans les pièges bien que les données des instruments ne montrent aucune augmentation caractéristique. Le chenal a été équipé en amont et en aval de la station Chenal (Milieu et Lobe, respectivement). Ces 2 autres mouillages récupérés début 2005, sont équipés de pièges à particules, qui ont peut être collecté du matériel de ces 2 courants de turbidité. L'étude moléculaire de ces échantillons permettra de comparer le signal de différents événements turbiditiques, ainsi que les particules du Chenal avec celles de la Levée, et d'étudier le matériel particulaire transitant dans le chenal.

Enfin, le travail dans le cadre du programme multidisciplinaire de BIOZAÏRE permettra de comparer les marqueurs chimiques avec les données biologiques. L'objectif est d'évaluer la réponse des communautés benthiques aux changements des apports, les biomarqueurs fournissant des informations détaillées sur la MO (sources et état de dégradation, i.e. labilité).

BIBLIOGRAPHIE

- Anka, Z., Séranne, M., 2004. Reconnaissance study of the ancient Zaire (Congo) deep-sea fan (ZaiAngo project). *Marine Geology* 209, 223-244.
- Babonneau, N., Savoye, B., Cremer, M., Klein, B., 2002. Morphology and architecture of the present canyon and channel system of the Zaire deep-sea fan. *Marine and Petroleum Geology* 19, 445-467.
- Barreau, C., 1992. Etude de la matière organique associée aux suspensions fluviales: application à des fleuves de climats tempéré et intertropical. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 167 pp.
- Benner, R., 2004. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Marine Chemistry* 92, 307-310.
- Bergamaschi, B.A., Tsamakis, E., Keil, R.G., Eglinton, T.I., Montluçon, D.B., Hedges, J.I., 1997. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentrations and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1247-1260.
- Bouloubassi, I., Filliaux, J., Saliot, A., 2001. Hydrocarbons in Surface Sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin* 42, 1335-1346.
- Braga, E.S., Andrié, C., Bourlès, B., Vangriesheim, A., Baurand, F., Chuchla, R., 2004. Congo River signature and deep circulation in the eastern Guinea Basin. *Deep-Sea Research I* 51, 1057-1073.
- Bricquet, J.P., 1993. Les écoulements du Congo à Brazzaville et la spatialisation des apports. In: J.-C. Olivry, J. Boulègue (Eds.), *Grands bassins fluviaux pératlantiques: Congo, Niger, Amazone*, Paris. pp. 27-38.
- Cadée, G.C., 1978. Primary production and chlorophyll in the Zaire River, estuary and plume. *Netherlands Journal of Sea Research* 12, 368-381.
- Cadée, G.C., 1984. Particulate and dissolved organic carbon and chlorophyll *a* in the Zaire River, estuary and plume. *Netherlands Journal of Sea Research* 17, 426-440.
- Dagg, M., Benner, M., Lohrenz, S., Lawrence, D., 2004. Transformation of dissolved and particulate materials on continental shelves influenced by large rivers: plume processes. *Continental Shelf Research* 24, 833-858.
- Dauwe, B., Herman, P.M.J., Heip, C.H.R., 1998. Community structure and bioturbation potential of macrofauna at four North Sea stations with contrasting food supply. *Marine Ecology Progress Series* 173, 67-83.
- Droz, L., Rigaut, F., Cochonat, P., Tofani, R., 1996. Morphology and recent evolution of the Zaire turbidite system (Gulf of Guinea). *Geological Society of America Bulletin* 108, 253-269.

Bibliographie

- Dupont, L.M., Kahns, S., Marret, F., Ning, S., 2000. Vegetation change in equatorial West Africa: time-slices for the last 150 ka. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 155, 95-122.
- Eisma, D., Kalf, J., 1984. Dispersal of Zaire River suspended matter in the estuary and the Angola Basin. *Netherlands Journal of Sea Research* 17, 385-411.
- Fernandes, M.B., Elias, V.O., Cardoso, J.N., Carvalho, M.S., 1999. Sources and fate of *n*-alkanols and sterols in sediments of the Amazon shelf. *Organic Geochemistry* 30, 1075-1087.
- Fontaine, S., Mariotti, A., Abbadie, L., 2003. The priming effect of organic matter: a question of microbial competition? *Soil Biology and Biochemistry* 35, 837-843.
- Fukushima, K., Ishiwatari, R., 1984. Acid and alcohol compositions of wax esters in sediments from different environments. *Chemical Geology* 47, 41-56.
- Fukushima, K., Kondo, H., Sakata, S., 1992a. Geochemistry of hydroxy acids in sediments -I. Some freshwater and brackish water lakes in Japan. *Organic Geochemistry* 18, 913-922.
- Fukushima, K., Uzaki, M., Sakata, S., 1992b. Geochemistry of hydroxy acids in sediments -II. Estuarine and coastal marine sediments. *Organic Geochemistry* 18, 923-932.
- Galéron, J., Sibuet, M., Vanreusel, A., Mackenzie, K., Gooday, A.J., Dinet, A., Wolff, G.A., 2001. Temporal patterns among meiofauna and macrofauna taxa related to changes in sediment geochemistry at an abyssal NE Atlantic site. *Progress in Oceanography*.
- Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A., 2000. Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in recent sediments off the Danube delta (northwestern Black Sea). *Organic Geochemistry* 31, 1663-1683.
- Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A., 2004. Lipids and their modes of occurrence in two surface sediments from the Danube delta and northwestern Black Sea: implications for sources and early diagenetic alteration I. Carboxylic acids. *Organic Geochemistry* 35, 959-980.
- Gogou, A., Bouloubassi, I., Stephanou, E., 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* 68, 265-282.
- Grossi, V., Blokker, P., Sinninghe Damsté, J.S., 2001. Anaerobic biodegradation of lipids of the marine microalga *Nannochloropsis salina*. *Organic Geochemistry* 32, 795-808.
- Grossi, V., Caradec, S., Gilbert, F., 2003. Burial and reactivity of sedimentary microalgal lipids in bioturbated Mediterranean coastal sediments. *Marine Chemistry* 81, 57-69.
- Harvey, H.R., Macko, S.A., 1997. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: changes in lipids under oxic and anoxic conditions. *Organic Geochemistry* 27, 129-140.

- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81-115.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1999. Organic geochemical perspective on estuarine processes: sorption reactions and consequences. *Marine Chemistry* 65, 55-65.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., Benner, R., 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry* 27, 195-212.
- Heezen, B.C., Menzies, R.J., Schneider, E.D., Ewing, W.M., Granelli, N.C.L., 1964. Congo submarine canyon. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 48, 1126-1149.
- Hinrichs, K.-U., Rullkötter, J., 1997. Terrigenous and marine lipids in Amazon sediments: implications for sedimentological reconstructions. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 155, 539-553.
- Hoefs, M.J.L., Rijpstra, W.I., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker record I: Evidence from Madeira Abyssal Plain turbidites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2719-2735.
- Holtvoeth, J., Kolonic, S., Wagner, T., 2005. Soil organic matter as an important contributor to Late Quaternary sediments of the tropical West African continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2031-2041.
- Holtvoeth, J., Wagner, T., Horsfield, B., Schubert, C.J., Wand, U., 2001. Late-Quaternary supply of terrigenous organic matter to the Congo deep-sea fan (ODP site 1075): implications for the equatorial African paleoclimate. *Geo-Marine Letters* 21, 23-33.
- Ingalls, A.E., Aller, R.C., Lee, C., Sun, M.-Y., 2000. The influence of deposit-feeding on chlorophyll-*a* degradation in coastal marine sediments. *Journal of Marine Research* 58, 631-651.
- Jeng, W.-L., Huh, C.-A., Chen, C.-L., 1997. Alkanol and sterol degradation in a sediment core from the continental slope off southwestern Taiwan. *Chemosphere* 35, 2515-2523.
- Jeng, W.-L., Lin, S., Kao, S.-L., 2003. Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. *Deep-Sea Research II* 50, 1179-1201.
- Keil, R.G., Tsamakis, E., Giddings, J.C., Hedges, J.I., 1998. Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars, and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington coast. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1347-1364.
- Khrpounoff, A., Vangriesheim, A., Babonneau, N., Crassous, P., Dennielou, B., Savoye, B., 2003. Direct observation of intense turbidity current activity in the Zaire submarine valley at 4000 m water depth. *Marine Geology* 194, 151-158.
- Lavigne, C., Juniper, S.K., Silverberg, N., 1997. Spatio-temporal variability in benthic microbial activity and particle flux in the Laurentian Trough. *Deep-Sea Research I* 44, 1793-1813.

Bibliographie

- Legendre, L., Legendre, P., 1984. Ecologie Numérique. Masson, Paris, 260 pp.
- Liu, J.T., Lin, H.-l., 2004. Sediment dynamics in a submarine canyon: a case of river-sea interaction. *Marine Geology* 207, 55-81.
- Lopez, M., 2001. Architecture and depositional pattern of the Quaternary deep-sea fan of the Amazon. *Marine and Petroleum Geology* 18, 479-486.
- Mendoza, Y.A., Gülaçar, F.O., Buchs, A., 1987. Comparison of extraction techniques for bound carboxylic acids in recent sediments 2. β -Hydroxyacids. *Chemical Geology* 62, 321-330.
- Meybeck, M., Ragu, A., 1996. River discharges to the oceans: An assessment of suspended solids, major ions and nutrients. UNEP/WHO, Nairobi, 245 pp.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289-302.
- Migeon, S., Savoye, B., Babonneau, N., Spy Andersson, F.-L., 2004. Processes of sediment-wave construction along the present Zaire deep-sea meandering channel: role of meanders and flow stripping. *Journal of Sedimentary Research* 74, 580-598.
- Mudge, S.M., Duce, C.E., 2005. Identifying the source, transport path and sinks of sewage derived organic matter. *Environmental Pollution* 136, 209-220.
- Mudge, S.M., Norris, C.E., 1997. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K.): a comparison between fatty alcohols and sterols. *Marine Chemistry* 57, 61-84.
- Mullenbach, B.L., Nittrouer, C.A., Puig, P., Orange, D.L., 2004. Sediment deposition in a modern submarine canyon: Eel Canyon, northern California. *Marine Geology* 211, 101-119.
- Neunlist, S., Rodier, C., Llopiz, P., 2002. Isotopic biogeochemistry of the lipids in recent sediments of Lake Bled (Slovenia) and Baldegersee (Switzerland). *Organic Geochemistry* 33, 1183-1195.
- Nourisson, S., 2001. Analyse des biomarqueurs lipidiques des sédiments de marge Congo/Zaïre par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Rapport de maîtrise, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 22 pp.
- Olivry, J.-C., Bricquet, J.P., Thiebaux, J.-P., Sigha, N., 1988. Transport de matière sur les grands fleuves des régions intertropicales: les premiers résultats des mesures de flux particulaires sur le bassin du fleuve Congo. *Sediment Budgets (Proceedings of the Porto Alegre Symposium)*, IAHS, 509-521 pp.
- Pancost, R.D., Boot, C.S., 2004. The paleoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry* 92, 239-261.
- Puig, P., Ogston, A.S., Mullenbach, B.L., Nittrouer, C.A., Sternberg, R.W., 2003. Shelf-to-canyon sediment-transport processes on the Eel continental margin (northern California). *Marine Geology* 193, 129-149.

- Ridame, C., Guieu, C., 2002. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea. *Limnology and Oceanography* 47, 856-869.
- Romankevich, E.A., 1984. *Geochemistry of Organic Matter in the Ocean*. Springer-Verlag, Berlin, 334 pp.
- Romankevich, E.A., 1990. Biogeochemical problems of living matter of the present-day biosphere. In: V. Ittekot, S. Kempe, W. Michaelis, A. Spitzky (Eds.), *Facets of Modern Biogeochemistry*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 39-49.
- Sadouni-Barbedette, N., 2002. Contribution à l'étude de la biogéochimie de la mer Noire nord-ouest: approche pas les biomarqueurs. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 235 pp.
- Saliot, A., 1994. *Biogéochimie Organique Marine*. Oceanis, Institut Océanographique, Paris, 20, 197 pp.
- Saliot, A., Derieux, S., Sadouni, N., Bouloubassi, I., Filliaux, J., Dagaut, J., Momzikoff, A., Gondry, G., Guillou, C., Breas, O., Cauwet, G., Deliat, G., 2002a. Winter and spring characterization of particulate and dissolved organic matter in the Danube-Black Sea mixing zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 355-367.
- Saliot, A., Parrish, C.C., Sadouni, N., Bouloubassi, I., Filliaux, J., Cauwet, G., 2002b. Transport and fate of Danube Delta terrestrial organic matter in the Northwest Black Sea mixing zone. *Marine Chemistry* 79, 243-259.
- Savoye, B., Cochonat, P., Apprioual, R., Bain, O., Baltzer, A., Bellec, V., Beuzart, P., Bourillet, J.-F., Cagna, R., Cremer, M., Crusson, A., Dennielou, B., Diebler, D., Droz, L., Ennes, J.-C., Floch, G., Guiomar, M., Harmegnies, F., Kerbrat, R., Klein, B., Kuhn, H., Landuré, J.-Y., Lasnier, C., Le Drezen, E., Le Formal, J.-P., Lopez, M., Loubrieu, B., Marsset, T., Migeon, S., Normand, A., Nouzé, H., Hélène, O., Pelleau, P., Saget, P., Séranne, M., Sibuet, J.-C., Tofani, R., Voisset, M., 2000. Structure et évolution récente de l'éventail turbiditique du Zaïre: premiers résultats scientifiques des missions d'exploration Zaïango 1&2 (marge Congo-Angola). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes* 331, 211-220.
- Schefuß, E., Versteegh, G.J.M., Jansen, J.H.F., Sinninghe Damsté, J.S., 2001. Marine and terrigenous lipids in southeast Atlantic sediments (Leg 175) as paleoenvironmental indicators: initial results. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 175, 1-34.
- Schefuß, E., Versteegh, G.J.M., Jansen, J.H.F., Sinninghe Damsté, J.S., 2004. Lipid biomarkers as major source and preservation indicators in SE Atlantic surface sediments. *Deep-Sea Research I* 51, 1199-1228.
- Shepard, F.P., Emery, K.O., 1973. Congo submarine canyon and fan valley. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 57, 1679-1691.
- Sibuet, M., Galeron, J., Khripounoff, A., Menot, L., Olu-Le Roy, K., Durrieu, J., Mine, J., Caprais, J.-C., Crassous, P., Fabri, M.-C., Vangriesheim, A., Desneulin, J., Savoye, B., Cochonat, P., Ondreas, H., Etoubleau, J., Loubrieu, B., Dinet, A., von Cosel, R., 2002. Deep sea ecosystems on the Equatorial African margin: First results of a

pluridisciplinary programme and discovery of chemosynthesis based ecosystem. Proceedings of the Sixth International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Kuala-Lumpur, 16 pp.

Tolosa, I., de Mora, S., 2004. Isolation of neutral and acidic lipid biomarker classes for compound-specific-carbon isotope analysis by means of solvent extraction and normal-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1045, 71-84.

Tolosa, I., LeBlond, N., Copin-Montégut, C., Marty, J.-C., de Mora, S., Prieur, L., 2003. Distribution of sterol and fatty alcohol biomarkers in particulate matter from the frontal structure of the Alborean Sea (S. W. Mediterranean Sea). *Marine Chemistry* 82, 161-183.

Tolosa, I., Lopez, J.F., Bentaleb, I., Fontugne, M., Grimalt, J.O., 1999. Carbon isotope ratio monitoring-gas chromatography mass spectrometric measurements in the marine environment: biomarker sources and paleoclimate applications. *The Science of the Total Environment* 237/238, 437-481.

Treignier, C., Derenne S., Saliot A., 2005. Terrestrial and marine *n*-alcohol inputs and degradation processes of a sudden turbidity current in the Zaire canyon. *Organic Geochemistry*.

Treignier, C., Derenne S., Saliot A., 2005. Distribution of terrestrial and marine *n*-alcohols in surficial sediments along the Zaire canyon (South-East Atlantic). En préparation pour soumission à *Organic Geochemistry*.

Ufkes, E., Jansen, J.H.F., Brummer, G.-J.A., 1998. Living planktonic foraminifera in the eastern South Atlantic during spring: indicators of water masses, upwelling and the Congo (Zaire) River plume. *Marine Micropaleontology* 33, 27-53.

Uliana, E., Lange, C.B., Donner, B., Wefer, G., 2001. Siliceous phytoplankton productivity fluctuations in the Congo Basin over the past 460,000 years: marine vs. riverine influence, ODP Site 1077. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 1-32 pp.

van Bennekom, A.J., Berger, G.W., 1984. Hydrography and silica budget of the Angola Basin. *Netherlands Journal of Sea Research* 17, 149-200.

van Weering, T.C.E., van Iperen, J., 1984. Fine-grained sediments of the Zaire deep-sea fan, southern Atlantic Ocean. In: A.V. Stow, D. Piper (Eds.), *Fine-Grained Sediments: Deep-Water Processes and Facies*, 15. Geological Society Special Publication. pp. 95-113.

Versteegh, G.J.M., Bosch, H.-J., de Leeuw, J.W., 1997. Potential paleoenvironmental information of C24 to C36 mid-chain diols, keto-ols and mid-chain hydroxy fatty acids; a critical review. *Organic Geochemistry* 27, 1-13.

Versteegh, G.J.M., Jansen, J.H.F., De Leeuw, J.W., Schneider, R.R., 1999. Mid-chain diols and keto-ols in the SE Atlantic sediments: A new tool for tracing past sea surface water masses? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1879-1892.

- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Volkman, J.K., 2005. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Organic Geochemistry* 36, 139-159.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., 1999. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂-C₂₈ *n*-alcohols and C₂₈-C₃₂ *n*-alkyl diols in freshwater environments. *Organic Geochemistry* 30, 307-318.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
- Volkman, J.K., Rohjans, D., Rullkötter, J., Scholz-Böttcher, B.M., Liebezeit, G., 2000. Sources and diagenesis of organic matter in tidal flat sediments from the German Wadden Sea. *Continental Shelf Research*, 1139-1158.
- Wagner, T., Zabel, M., Dupont, L., Holtvoeth, J., Schubert, C.J., 2003. Terrigenous signals in sediments of low latitude Atlantic - Implications for the environmental variations during the late Quaternary, part I: organic carbon. In: G. Wefer, G. Mulitza, V. Rathmeyer (Eds.), *The South Atlantic in the Late Quaternary: Reconstruction of Material Budget and Current Systems*. Springer. pp. 1-27.
- Wakeham, S.G., 1999. Monocarboxylic, dicarboxylic and hydroxy acids released by sequential treatments of suspended particles and sediments of the Black Sea. *Organic Geochemistry* 30, 1059-1074.
- Wetzel, A., 1993. The transfer of river load to deep-sea fans: a quantitative approach. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 77, 1679-1692.
- Yunker, M.B., MacDonald, R.W., Veltkamp, D.J., Cretney, W.J., 1995. Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary - integration of multivariate and biomarker approaches. *Marine Chemistry* 49, 1-50.
- Zimmerman, A.R., Canuel, E.A., 2001. Bulk organic matter and lipid biomarker composition of Chesapeake Bay surficial sediments as indicators of environmental processes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 53, 319-341.