Origine, qualité et réactivité de la matière organique d'origine continentale dans les sédiments du prodelta du Rhône et sur le plateau adjacent

Solveig Bourgeois

▶ **To cite this version:**

Solveig Bourgeois. Origine, qualité et réactivité de la matière organique d'origine continentale dans les sédiments du prodelta du Rhône et sur le plateau adjacent. Océanographie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . tel-00868557

HAL Id: tel-00868557

https://theses.hal.science/tel-00868557

Submitted on 1 Oct 2013

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

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

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
Océanographie Biologique (ED129)

Présentée par
Mlle Solveig Bourgeois

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Origine, qualité et réactivité de la matière organique d'origine continentale dans les sédiments du prodelta du Rhône et sur le plateau adjacent

Soutenue le 07 Décembre 2011, au Laboratoire Arago, devant le jury composé de :

Pr François Baudin (ISTeP, Université Pierre et Marie Curie Paris 6)	Président
Dr Robert Galois (LIENSS, La Rochelle)	Rapporteur
Dr Olivier Radakovitch (CEREGE, Aix-en-Provence)	Rapporteur
Dr Xavier Durrieu de Madron (CEFREM, Perpignan)	Examinateur
Dr François Charles (LECOB, Université Pierre et Marie Curie Paris 6)	Directeur de thèse
Dr Audrey Pruski (LECOB, Université Pierre et Marie Curie Paris 6)	Co-Directrice de thèse

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
Océanographie Biologique (ED129)

Présentée par
Mlle Solveig Bourgeois

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Origine, qualité et réactivité de la matière organique d'origine continentale dans les sédiments du prodelta du Rhône et sur le plateau adjacent

Soutenue le 07 Décembre 2011, au Laboratoire Arago, devant le jury composé de :

Pr François Baudin (ISTeP, Université Pierre et Marie Curie Paris 6)	Président
Dr Robert Galois (LIENSS, La Rochelle)	Rapporteur
Dr Olivier Radakovitch (CEREGE, Aix-en-Provence)	Rapporteur
Dr Xavier Durrieu de Madron (CEFREM, Perpignan)	Examinateur
Dr François Charles (LECOB, Université Pierre et Marie Curie Paris 6)	Directeur de thèse
Dr Audrey Pruski (LECOB, Université Pierre et Marie Curie Paris 6)	Co-Directrice de thèse

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Mme Katia Laval, directrice de l'ED129 en 2008, qui, de par son action, m'a permis d'obtenir une allocation de recherche.

Je remercie Philippe Lebaron de m'avoir reçue au sein de l'Observatoire Océanologique de Banyuls. Merci également aux directeurs successifs de mon unité, Jean-Marc Guarini et Nadine Le Bris, de m'avoir accueillie et permis de progresser dans de bonnes conditions.

J'exprime toute ma gratitude à Robert Galois et Olivier Radakovitch pour avoir accepté de rapporter ma thèse, à Xavier Durrieu de Madron d'en examiner le contenu, et à François Baudin de présider mon jury de thèse.

Je remercie François Charles et Audrey Pruski, mes directeurs de thèse, pour m'avoir encadrée avec professionnalité et assiduité pendant ces trois années. Merci à Audrey pour m'avoir transmis ses connaissances, pour son implication, et pour nos discussions. Un grand merci à François, « l'homme à la polaire orange tant convoitée », pour sa bonne humeur, pour sa disponibilité « à toute heure » et aussi pour m'avoir accompagné « de façon si spontanée » lors des nombreuses missions à Port-Saint Louis. Ce fut un véritable plaisir d'être leur doctorante.

Je remercie Olivier Pringault et Rutger de Wit pour les conseils qu'ils m'ont apportés lors des réunions de comité de thèse.

Merci à Christophe Rabouille, responsable du programme CHACCRA et chef de mission « hors pair », de m'avoir intégrée dans l'aventure, ainsi qu'à tous les membres du programme qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse. Je remercie plus particulièrement, Philippe et Rosy, pour les nombreux échanges et discussions portant sur les données collectées. Aussi, merci à l'ensemble de l'équipage du Thétys II pour leur accueil à bord et pour leur dextérité au maniement du carottier. Merci également à mes acolytes scientifiques (ceux précédemment cités, ainsi que Cécile, Aurélie, Bruno, et les autres…) pour leur bonne humeur lors du travail en mer et aussi pour les discussions autour d'un verre par mauvais temps !!

Revenons au Laboratoire, j'ai une pensée affectueuse pour mes voisins du 3eme du Bâtiment A, Béa, Gilles, Jocelyne, Karine, Louise, Martin... . Je remercie plus particulièrement Karine pour le temps qu'elle a consacré lors de mon travail de recherche, pour sa patience, sa pédagogie et pour m'avoir formée à la technique de dosage par HPLC. Merci à Béa pour sa bonne humeur, sa disponibilité et pour les nombreuses analyses pigmentaires qu'elle a réalisées. Une mention spéciale à Gilles, tout d'abord pour sa patience (oui ça a été long, mais finalement on les a faits ensemble ces acides gras !!), pour sa gentillesse, pour les heures (disons directement les mois) passées à traiter les chromatos, et également pour avoir accepté de participer à nos escapades vers PSL. Merci également à Martin pour son aide au laboratoire et pour avoir participé activement aux campagnes océanographiques CHACCRA. Merci à Natacha, Kevin, Nicolas et Mathilde, leur aide technique a été grandement appréciée. Merci aux microbios (c'est comme les bactéries, ils sont tellement nombreux que je ne peux pas tous les citer !!) pour avoir accepté une intruse dans le bâtiment B. Je remercie plus particulièrement Jean-François et Caroline pour m'avoir initiée à la microbiologie, pour leurs disponibilités et leurs conseils.

Je remercie évidemment l'ensemble du personnel du LECOB dont Katell, Céline, Jadwiga… pour avoir animé le couloir du 2eme et aussi Jean-Michel pour ses histoires improbables. Merci également à François et Sonja pour leur collaboration et expertise dans le cadre de mon travail.

Je remercie également les enseignants-chercheurs avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir au cours de mes trois années de monitorat. Merci à eux de m'avoir fait part de leur expérience.

Je voudrais remercier également toutes les autres personnes qui ont fait que ces trois années resteront inoubliables. En premier, je pense à Rozenn qui était là depuis le début de ma thèse et qui a grandement facilité mon insertion au sein des thésards. Merci à J.P pour ces trois années, je garderais en souvenirs ses blagues en pagailles, les fameuses soirées Halloween, les jeudis escalades, les week-ends planche à voile …

Merci à Caroline, l'artiste de la bande, pour avoir redécoré notre salon avec ses peintures, mais aussi et surtout pour les après midi « jeux de plateau » et journée « Seigneur des anneaux ». Merci à Damien et Aurélie pour les nombreuses soirées gastronomiques autour de bons vins. Il y

a aussi Anaïs ma compatriote Normande, Yann dit Archimède, Rémy, Camille, Raph, Sabine, Chub, la team foot, sans oublier les banyulencs de longue date Rachid mon « entraineur de foot », Lionel et Christophe du Bouchon et l'Assiette, notre centre de ralliement.

Aussi, il y a mes nombreux colocs de bureau, thésards et non thésards (Mathieu, Sarah, Charlotte, Daniella, Marion, Karine, Sabrina, Leonardo, Sandrine, Pauline, Charles, Jonathan, Mylène…), qui ont participé au jeu des chaises musicales et qui ont créé une bonne ambiance dans la « PhD Nursery » !! Ma colocation la plus longue aura été celle avec Mathieu, la référence dans le bureau… je garderai un très bon souvenir de l'escapade à Puerto Rico. Puis, il y a Léonardo, le brésilien du bureau, qui m'a fait redécouvrir les subtilités de la langue française mais aussi brésilienne, avec la fameuse citation « Ele atira verde para colher maduro ». Il y a évidemment les petites dernières… Merci à Karine pour m'avoir fait partager sa passion des moules mais aussi pour les nombreuses discussions que nous avons eues et pour m'avoir aidée pendant ma fin de thèse. Merci à Sabrina pour sa joie de vivre et sa ponctualité pour les pauses café ! Ma plus belle colocation aura été celle avec Crecre, mon koala ! Elle a toujours su être présente lors des bons et mauvais moments. Merci à elle pour les bavardages jusqu'à pas d'heure, les « dégustations » de Banyuls, les bains nocturnes et les séances de procrastinations, ….

Enfin, mille mercis à ma famille et amis (Jordane, Aurélie, Danielle, Yohann, David…) qui n'ont pas hésité à traverser la France pour venir me voir, et qui m'ont soutenue au cours de ces trois années. Un grand merci à ma maman pour son implication dans mon travail de thèse, merci pour son soutien permanent et pour les nombreuses heures, passées à dénicher les fautes de mon manuscrit. Merci à Nadège pour avoir aussi apporté sa pierre à l'édifice ! Enfin merci à Julien, mon compagnon, pour avoir apporté de la sérénité dans ma vie et avoir su être patient surtout dans les derniers mois de la thèse.

Table des matières

1 Introduction générale 1

1.1 Stocks et flux de carbone organique dans la biosphère ... 1

1.2 Les marges continentales sous l'influence des grands fleuves ... 3

1.2.1 Processus biogéochimiques ... 3

1.2.2 Les grands fleuves mondiaux ... 4

1.2.3 Les deltas ... 5

1.3 Les sédiments marins dans les environnements deltaïques ... 8

1.3.1 Hétérogénéité de la matière organique terrestre ... 8

1.3.2 Composition et origine de la matière organique des sédiments deltaïques ... 9

1.3.3 Dégradation de la matière organique dans les sédiments et acteurs de la dégradation ... 9

1.4 Caractérisation de la matière organique sédimentaire ... 11

1.4.1 Les descripteurs globaux de la matière organique ... 11

1.4.2 Les bio-marqueurs ... 13

1.4.3 Les indices de dégradation et de qualité de la matière organique sédimentaire ... 14

1.5 Caractérisation du compartiment bactérien benthique ... 16

1.6 Objectifs de la thèse ... 18

2 Le Rhône, son prodelta et le plateau continental adjacent 21

2.1 Contexte régional ... 21

2.2 Le Rhône ... 23

2.2.1 Un bassin versant hétérogène ... 23

2.2.2 Un régime hydrologique complexe ... 24

2.3 Le delta du Rhône, son prodelta et le plateau continental adjacent ... 26

2.4 Influence du Rhône sur le littoral ... 27

2.4.1 Rencontre des eaux du fleuve et de la mer Méditerranée ... 27

2.4.2 Apports liquides et solides ... 28

2.4.3 Panache de dilution des eaux du Rhône ... 29

2.5 Activité de transformation et de transfert de la matière organique particulaire ... 30

3 Matériels et Méthodes 33

3.1 Stratégie d'échantillonnage ... 33

3.1.1 Description des campagnes d'échantillonnage ... 33

3.1.2 Adéquation entre les campagnes d'échantillonnage et les objectifs de la thèse ... 35

3.1.3 Descriptif des stations ... 36

3.1.4 Description de l'échantillonnage ... 37

3.2 Approches méthodologiques ... 38

3.2.1 Granulométrie ... 39

3.2.2 Pigments chlorophylliens ... 40

3.2.3 Acides aminés ... 41

3.2.4 Acides gras ... 48

3.2.5 Structure des communautés bactériennes ... 52

4 Distribution et caractéristiques de la matière organique dans les sédiments superficiels du prodelta du Rhône et du plateau adjacent 55

4.1 Contexte de l'étude ... 55

4.2 Approche méthodologique ... 56

4.3 Résultats ... 57

4.3.1 Débit du fleuve et conditions environnementales ... 57

4.3.2 Répartition spatiale des propriétés globales des sédiments ... 58

4.3.3 Composition en acides aminés totaux et disponibles ... 62

4.3.4 Distribution des biomarqueurs lipidiques ... 67

4.3.5 Variations des $\delta^{13}C$ des acides gras individuels ... 70

4.4 Discussion ... 72

4.4.1 Distribution spatiale de la matière organique continentale et marine dans les dépôts superficiels ... 74

4.4.2 Etat de dégradation de la MO dans les sédiments de surface ... 79

4.4.3 Qualité nutritionnelle de la matière organique sédimentaire et implications écologiques ... 84

4.5 Conclusions ... 86

5 Influence des événements de crue sur la composition de la matière organique sédimentaire et sur la structure des communautés microbiennes 89

5.1 Contexte de l'étude ... 89

5.2 Approche méthodologique ... 90

5.3 Résultats ... 93

5.3.1 Caractéristiques globales du sédiment ... *93*
5.3.2 Distribution des pigments chlorophylliens et de leurs produits de dégradation ... *97*
5.3.3 Concentrations et composition de la fraction protéique ... *101*
5.3.4 Distribution des biomarqueurs lipidiques ... *105*
5.3.5 Structure des communautés bactériennes ... *109*
5.3.6 Relations entre la structure des communautés bactériennes et les variables environnementales ... *113*
5.4 Discussion ... **116**
5.4.1 Originalité de l'approche ... *116*
5.4.2 Mise en évidence de l'influence des événements de crue sur le compartiment sédimentaire ... *118*
5.4.3 Comparaison de l'influence des crues sur l'intensité du recyclage et sur le compartiment bactérien ... *122*
5.4.4 Influence de la qualité de la matière organique sur la structure des communautés bactériennes ... *125*
5.4.5 Comparaison des caractéristiques sédimentaires des dépôts de crue ... *127*
5.5 Conclusions ... **132**

6 Réactivité biochimique de la matière organique dans les sédiments prodeltaïques : expérience de laboratoire 135
6.1 Contexte de l'étude ... **135**
6.2 Approche méthodologique ... **136**
6.2.1 Echantillonnage et conditionnement des sédiments ... *136*
6.2.2 Dispositif expérimental d'incubation ... *136*
6.2.3 Traitement des données ... *137*
6.3 Résultats ... **138**
6.3.1 Caractéristiques des sédiments utilisés ... *138*
6.3.2 Cinétique de dégradation de la matière organique sédimentaire ... *143*
6.4 Discussion ... **149**
6.4.1 Etat de la matière organique sédimentaire en début d'expérience ... *149*
6.4.2 Réactivité biochimique des sédiments du prodelta ... *151*
6.4.3 Processus de transformation de la matière organique sédimentaire du prodelta en condition aérobie ... *157*
6.5 Conclusions ... **162**

7 Synthèse et perspectives **165**

7.1 Variabiabilité spatio-temporelle de la distribution de la matière organique dans les sédiments du prodelta et du plateau continental sous influence du Rhône **165**

7.2 Qualité et réactivité de la matière organique **168**

7.3 Diversité et activité des communautés bactériennes benthiques **171**

Bibliographie **175**

Annexes **197**

Annexe 1 Publication **197**

Annexe 2 Congrès nationaux et internationaux **217**

Annexe 3 Co-encadrement du stage de Master 1 de Mathilde Couturier **225**

Liste des abréviations

Relatives aux descripteurs globaux :

Corg / CO	Carbone organique
Ctot	Carbone total
Ntot	Azote total
d(0,5)	Diamètre médian des grains

Relatives aux pigments chlorophylliens :

Chl-*a*	Chlorophylle-*a*
Chl-*b*	Chlorophylle-*b*
Chl-*c*	Chlorophylle-*c*
Phéo-*a*	Phéopigments-*a*
IP	Indice pigmentaire

Relatives aux acides aminés :

HPLC	High performance liquid chromatography
THF	Tetrahydrofurane
SMC	S-methyl-L-cystéine
OPA	Orthophtaldialdéhyde
AAT	Acides aminés totaux
AAD	Acides aminés disponibles
ASP	Acide aspartique
GLY	Glycine
GLU	Acide glutamique
HIS	Histidine
ALA	Alanine
SER	Serine
THR	Thréonine
VAL	Valine
LEU	Leucine
LYS	Lysine
ARG	Arginine
ILEU	Isoleucine
PHE	Phénylalanine
TAU	Taurine
TYR	Tyrosine
DI	Degradation index
AAT-C%	Proportions de carbone contenues dans les acides aminés totaux
AAD-C%	Proportions de carbone contenues dans les acides aminés disponibles
AAT-N%	Proportions d’azote contenues dans les acides aminés totaux
AAD-N%	Proportions d’azote contenues dans les acides aminés disponibles

Relatives aux acides gras :

EMAG	Esters méthyliques d'acides gras
GC-MS	Gas chromatography–mass spectrometry
GC-C-IRMS	Gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry
BHT	Butylhydroxytoluène
IS	Internal standard
AICS	Analyse isotopique des composés spécifiques
AG	Acides gras
AGS-CC	Acides gras saturés à chaîne courte (<C20)
AGS-CL	Acides gras saturés à chaîne longue (>C20)
AGMI	Acides gras monoinsaturés
AGPI	Acides gras polyinsaturés
AGR	Acides gras ramifiés
AGB	Acides gras bactériens
C10:0	Acide caprique
C11:0	Acide undécylique
C12:0	Acide laurique
C13:0	Acide tridécylique
C14:0	Acide myristique
i-C15:0	Acide 13-méthyltétradécanoique
ai-C15:0	Acide 12-méthyltétradécanoique
C15:0	Acide pentadécylique
C16:0	Acide palmitique
C16:1ω7	Acide palmitoléique
C16:3ω4	Acide tout-cis-7,10,13-hexadécatriénoique
i-C17:0	Acide 15-méthylhexadécanoique
C17:0	Acide margarique
C18:0	Acide stéarique
C18:1ω9 cis	Acide oléique
C18:1ω7	Acide vaccénique
C18:2ω6 cis	Acide linoléique
C18:3ω6	Acide g-linolénique
C18:3ω3	Acide a-linolénique
C18:4ω3	Acide stéaridonique
C19:0	Acide nonadécanoïque
C20:0	Acide arachidique
C20:1ω9	Acide gondoique
C20:2ω6	Acide cis-cis-11,14-éicosadiénoique
C21:0	Acide hénéicosanoique
C20:4ω6	Acide arachidonique (ARA)
C20:5ω3	Acide éicosapentaénoique (EPA)
C22:0	Acide béhénique
C23:0	Acide tricosanoique
C24:0	Acide lignocerique
C22:1ω9	Acide érucique
C22:6ω3	Acide docosahéxaénoïque (DHA)
C24:1ω9	Acide nervonique
C26:0	Acide cérotique
C28:0	Acide montanique

C30:0	Acide mélissique
EPA	Acide éicosapentaénoique
DHA	Acide docosahexaénoique
ARA	Acide arachidonique

Relatives aux compartiments bactériens :

ADN	Acide désoxyribonucléïque
ARNr	Acide ribonucléïque ribosomique
ARNm	Acide ribonucléique messager
dNTP	Désoxyribonucléotide
PCR	Polymerase chain reaction
RISA	Ribosomal intergenic space analysis
FISH	Fluorescence in situ hybridisation
DGGE	Denaturing gradient gel electrophoresis
CE-SSCP	Capillary electrophoresis - single strand conformation polymorphism
TGGE	Temperature gradient gel electrophoresis
T-RFLP	Terminal restriction fragment lenght polymorphisms
LNAc	Low nucléic acid content

Unités :

s / sec, min	Seconde, minute
yr	Year
l, ml, µl	Litre, millilitre, microlitre
M, mM, µM	Molaire, millimolaire, micromolaire
g, mg, µg, ng	Gramme, milligramme, microgramme, nanogramme
°C	Degré celsius
km, m, cm, mm, µm, nm	Kilomètre, mètre, centimètre, millimètre, micromètre, nanomètre
T, Gt	Tonnes, gigatonnes
PS	Poids sec
tr/min	Tour par minute
kV	Kilovolt
pb	Paire de bases

Relatives aux analyses statistiques :

Moy.	Moyenne
ET	Ecart-type
ACP	Analyse en composante principale
ACC	Analyse canonique des correspondances
UPGMA	Unweighted pair-group method with arithmetic mean
CAH	Classification ascendante hiérarchique

Autres abréviations :

RiOMar	River-dominated ocean margins
D_{am}	Débit annuel moyen
Lat.	Latitude
Long.	Longitude

Prof.	Profondeur
Surf.	Surface
COD	Carbone organique dissous
COP / POC	Carbone organique particulaire
COT	Carbone organique terrestre
OPD	Oxygen penetration depth
MO	Matière organique
Coef.	Coefficient de corrélation
Vol.	Volume
Tx acc.	Taux d'accumulation sédimentaire
ρ	Masse volumique
SPM	Suspended particulate matter
DOU	Diffusive oxygen uptake
BIT	Branched isoprenoid tetraether
GDGT	Tétraèdre glycérol di-alkyl glycérol
CHACCRA	Climate and human-induced alterations in carbon cyclic at the river-sea connection
CNM	Courant nord méditerranéen
SE-NO	Sud est-nord ouest
S-O	Sud-ouest

Liste des tables

Table 1.1 Comparaison des caractéristiques hydrologiques du Rhône et de quelques-uns des plus grands fleuves mondiaux et européens (d'après Milliman et Meade, 1983; Meade, 1996)..... 5
Table 1.2 Réactions d'oxydation primaires de la matière organique établies selon Richards (1965), Froelich et al. (1979) et Berner (1980) dans les sédiments marins. 11
Table 1.3 Cultivabilité déterminée à partir du pourcentage de bactéries cultivables en comparaison au nombre total de cellules d'un échantillon issu de l'environnement, d'après Amman et al. (1995)..... 17

Table 2.1 Surfaces des bassins versants et débits moyens mensuels des principaux fleuves qui bordent la France, le Golfe du Lion (source : Banque Hydro, 2011) et la mer Méditerranée (Ibàñez et al., 1996; Poulos et Collins, 2002; Struglia et al., 2004; Boldrin et al., 2005). NR= Non renseigné. 22

Table 3.1 Coordonnées géographiques, profondeurs et distance à la côte des stations échantillonnées dans le prodelta du Rhône et sur le plateau continental adjacent. Localisation des stations échantillonnées pendant le programme CHACCRA 37

Table 4.1 Teneurs en carbone organique (Corg), en azote total (Ntot), en pigments chlorophylliens, rapport C/N et indice pigmentaire (IP) dans les sédiments de surface pendant la campagne Riomar-1 (Avril 2007). Moyenne ± écart type. 60
Table 4.2 Concentrations en AAT et AAD, contribution des AAT et AAD au pool de carbone organique (AAT-C% et AAD-C%) et d'azote total (AAT-N% et AAD-N%), rapport AAD/AAT, composition en acides aminés en % molaire (ASP= acide aspartique, GLU=acide glutamique, SER=serine, HIS=histidine, GLY=glycine, THR=thréonine, ARG=arginine, TAU=taurine, ALA=alanine, TYR=tyrosine, VAL= valine, PHE=phénylalanine, ILEU=isoleucine, LEU=leucine, LYS=lysine) et l'indice de dégradation (DI) dans les sédiments de surface le long du transect longitudinal (A, B, N, C, D, E et F) et la référence marine (J). Moyenne ± écart-type..... 64
Table 4.3 Composition individuelle en acides gras (% surface) et concentrations en acides gras totaux dans les sédiments de surface le long du transect longitudinal Sud-Ouest (A, B, N, C, D, E et F) et à la station de référence marine (J). Moyenne ± Ecart-type (n=3). nd: non détecté. 69
Table 4.4 Acides gras caractéristiques de certaines sources de matière organique..... 75
Table 4.5 Valeurs de DI rapportées pour d'autres sites d'études. 81

Table 5.1 Coefficients de corrélation de Pearson sur les données biochimiques des sédiments récoltés (A) aux stations A, B, C, U et J pendant la campagne CHACCRA Bent-1 et (B) aux stations A, B, C, et D pendant la campagne CHACCRA Bent-2. 97

Table 5.2 Concentrations en AAT, AAD, contribution des AAT et AAD au pool de carbone organique et azote total, rapport AAD/AAT et indice de dégradation (DI) dans les profils sédimentaires en juin et décembre 2008. 103
Table 5.3 Coefficients de corrélation de Pearson entre l'indice de dégradation (DI) et les autres descripteurs de la matière organique des profils sédimentaires récoltés (A) aux stations A, B, C, U et J pendant la campagne CHACCRA Bent-1 et (B) aux stations A, B, C, et D pendant la campagne CHACCRA Bent-2. 105
Table 5.4 Concentrations en acides gras totaux et composition de la fraction « acides gras » dans les profils sédimentaires le long du transect en juin et décembre 2008. 106
Table 5.5 Acides gras caractéristiques de certaines sources de matière organique..... 109
Table 5.6 Coefficients de corrélation de Pearson et valeurs de p entre les flux diffusifs et les données biochimiques des sédiments de surface récoltés pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 et Bent-2. 123
Table 5.7 Composition en pigments chlorophylliens dans la colonne d'eau en juin et décembre 2008. Concentrations en µg.l-1 (moyenne, n=2). 131

Table 6.1 Comparaison des teneurs en carbone organique, azote total, chlorophylle-a, phéopigments-a, acides aminés totaux et disponibles et acides gras totaux dans les sédiments entre le début et la fin de l'expérience d'incubation. 139
Table 6.2 Evolution de la composition en acides aminés totaux. Concentrations initiales (mg.g-1PS) des acides aminés dans les sédiments au début de l'expérience et perte (%) après 40 jours d'incubation. 141
Table 6.3 Evolution des acides gras biomarqueurs de plantes vasculaires, de bactéries et de phytoplancton. Concentrations initiales ($\mu g.g^{-1}PS$) des acides gras dans les sédiments au début de l'expérience et variations en % par rapport aux concentrations initiales après 40 jours d'incubation. 148
Table 6.4 Caractéristiques de la matière organique dans le premier centimètre de sédiment à la station A au cours des campagnes Riomar-1 (avril 2007), CHACCRA Bent-1 (juin 2008), Bent-2 (décembre 2008) et Bent-3 (juin 2009). 150
Table 6.5 Teneurs en carbone organique, en azote total, en acides aminés totaux et disponibles (AAT et AAD), rapport C/N et AAD/AAT pour différentes sources de matière organique. Les données présentées dans cette table sont issues de Carlier et al. (2007) et de mon travail de thèse. 151
Table 6.6 Estimation de la quantité de carbone organique dégradée par voie oxique dans le prodelta. 160

Liste des figures

Figure 1.1 Stocks (en Gt) et flux (en Gt an^{-1}) de carbone organique. Les rectangles rendent compte des principaux compartiments de stockage du carbone organique réactif, les flèches des flux, les boucles des taux de renouvellement des stocks. Abréviations : COD : carbone organique dissous ; COP : carbone organique particulaire ; COT : carbone organique terrestre (d'après Hedges et al., 1997). 2
Figure 1.2 Relation entre le pourcentage de carbone préservé et le taux d'accumulation sédimentaire net pour une gamme d'environnements de dépôt (D'après Aller, 1998).... 4
Figure 1.3 Morphologie d'un delta et progradation du faciès deltaïque sur un plateau continental. (Source : http://www.u-picardie.fr/~beaucham/cours-sed/sed-10.htm) 6
Figure 1.4 Classification des deltas selon Galloway (1975). 6
Figure 1.5 Classification des deltas en trois catégories : (A) deltas dominés par la marée, le cas du Gange ; (B) deltas dominés par le fleuve, le cas du Mississippi; (C) deltas dominés par la houle, le cas du Rhône. (Source schéma : http://www.u-picardie.fr/~beaucham/cours-sed/sed-10.htm, photos : ESA et Science Photo Library). 7
Figure 1.6 Représentation schématique de la dégradation de la matière organique dans les sédiments 10
Figure 1.7 Rapport N/C en fonction de la signature isotopique du carbone dans les sédiments de surface de marges océaniques dominées par les rivières : le Golfe du Mexique (Gordon et Goñi, 2003), le Golfe du Lion (Tesi et al., 2007) et la baie Winyah (Goñi et al., 2003). Les gammes de composition des sources potentielles de carbone organique, issues de la littérature (Melillo et al., 1989; voir citations dans Meyers, 1994; von Fischer et Tieszen, 1995; Goñi et Thomas, 2000; Maksymowska et al., 2000; Vuorio et al., 2006; Harmelin-Vivien et al., 2008), sont également représentées sur le graphique 12
Figure 1.8 Schéma synthétique des principales techniques utilisées aujourd'hui pour étudier la biodiversité bactérienne (inspiré de Ranjard et al., 2000; Dahllöf, 2002)..... 18

Figure 2.1 Carte morpho-bathymétrique du Golfe du Lion (Source : Météo-France). Les flèches représentent les forçages majeurs : en vert, le vent ; en bleu, les rivières ; en rose, la circulation générale (CNM). 21
Figure 2.2 Carte du bassin versant du Rhône et ses principaux affluents. 24
Figure 2.3 Bassin versant du Rhône et les différents types de crue (D'après Antonelli et al., 2008)..... 25
Figure 2.4 Débit journalier du Rhône au Beaucaire entre janvier 2000 et décembre 2009 (source : banque hydro). Le trait en pointillé représente le seuil de crue à 3000 $m^3.s^{-1}$ 26
Figure 2.5 Morphologie d'un système deltaïque : (A) vue schématique, et (B) le delta du Rhône (Source: Pomerol et al., 2000; Arnaud-Fassetta, 2003). 27
Figure 2.6 Image satellite du panache de dilution du Rhône, (A) vue d'ensemble du Golfe du Lion et (B) zoom sur le prodelta et le plateau adjacent (Source : Jacques Descloitres, MODIS Rapid Response Team, NASA/GSFC)..... 29

Figure 3.1 Débit journalier du Rhône de janvier 2007 à juin 2009 (A) et au cours des périodes d'échantillonnage Riomar-1 (B), CHACCRA Bent-1 (C), Bent-2 (D) et Bent-3 (E). Les flèches indiquent la période d'échantillonnage, la ligne en pointillés le seuil de crue et en gris le débit moyen du Rhône. 35
Figure 3.2 Carte du delta du Rhône et de la marge côtière adjacente incluant la localisation des stations échantillonnées pendant les missions Riomar-1, CHACCRA Bent-1, Bent-2 et Bent-3. 36
Figure 3.3 Vue du carottier multitube MUC 8/100 (A) et d'une carotte de sédiment (B). 38
Figure 3.4 Exemple d'une distribution volumique du sédiment en fonction de la taille des particules. En orange : volume (%) pour chaque taille des particules, en rose : volume cumulé et en rouge, estimation du diamètre médian d(0,5). Un d(0,5) de 38,5µm signifie que 50 % des particules sont inférieures à 38,5µm. 39
Figure 3.5. Spectre d'absorption et d'émission de fluorescence des chlorophylles-a, -b, et –c 41
Figure 3.6 Protocole d'extraction des acides aminés totaux 42
Figure 3.7 Protocole d'extraction des acides aminés disponibles selon Mayer et al. (1995). 44
Figure 3.8 Formation des dérivés isoindoles après réaction des acides aminés avec l'OPA en présence de mercaptoéthanol. 45
Figure 3.9 Extraction des lipides, transméthylation acide directe des acides gras en esters méthyliques d'acides gras. 49

Figure 4.1 Pourcentages d'argiles, de limons et de sables dans les sédiments de surface récoltés dans le prodelta et le plateau adjacent. 58
Figure 4.2 Diamètre médian des grains d(0.5) dans les sédiments de surface (16 stations, 48 carottes). 59
Figure 4.3 Carbone organique et azote total (%PS) dans les sédiments de surface (16 stations, 48 carottes). 60
Figure 4.4 Corrélation entre les valeurs de l'indice pigmentaire (IP %) et la concentration en chlorophylle-a dans les sédiments de surface au large du Rhône (16 stations, 48 carottes). 62
Figure 4.5 Composition moyenne en acides aminés totaux dans la matière organique sédimentaire récoltée dans le prodelta du Rhône (stations A et B) et le plateau adjacent (stations N, C, D, E, F et J). 63
Figure 4.6 Corrélation entre les valeurs de l'indice de dégradation (DI) et la distance à l'embouchure du Rhône dans les sédiments de surface (8 stations, 24 carottes). 65
Figure 4.7 Corrélation entre l'indice de dégradation (DI) et la composition molaire des acides aminés (mole%) (8 stations, 24 carottes). *: corrélation significative ($p<0.05$). 66
Figure 4.8 Contribution des acides gras bactériens, polyinsaturés, monoinsaturés, saturés à longue chaîne et saturés à moyenne chaîne dans la matière organique sédimentaire (mg.g-1 Corg). Les acides gras sont groupés de la manière suivante : AG Bactériens = AG saturés à nombre impair ; AG iso et antéiso et l'acide vaccénique; AGPIs = AG poly-insaturés du C16 à C22; AGMI = C16:1ω7, C18:1ω9, C20:1ω9 ; AGS-CC : AG saturés à nombre pair ≤ à C20 ; AGS-CL : AG saturés à nombre pair > C20. 68
Figure 4.9. Variation du δ13C de dix acides gras dans les échantillons de sédiments collectés le long du transect prodelta-plateau. Abréviations : BHT = antioxydant et IS = standard interne. 71
Figure 4.10 Analyse exploratoire en Composante Principale (ACP) permettant l'étude des interactions entre les caractéristiques globales et moléculaires de la matière organique des 7 stations localisées le long du transect Sud-Ouest au large du Rhône (A, B, N, C,

D, E, et F). Projection des variables (A) et des stations (B) dans le premier plan de l'ACP. L'analyse est basée sur les acides gras totaux (AG), les marqueurs AG terrestres, bactériens et phytoplanctoniques, l'indice pigmentaire (IP), le carbone organique (Corg), le rapport C/N, la chlorophylle-b (Chl-b), l'indice de dégradation (DI) et le rapport AAD/AAT (en noir). Les moyennes des stations, la station de référence marine et les variables distance, profondeur, d(0.5), AGS%, AGMI% et AGPI% ont été ajoutées en tant que paramètres supplémentaires (en bleu). 73

Figure 4.11 Résumé des principales sources et processus d'altération qui affectent la matière organique sédimentaire. Les principales sources initiales de matière organique sont issues de la production phytoplanctonique dans la zone photique et des plantes vasculaires sur les terres voisines. Les particules en suspension peuvent être transportées latéralement dans le panache de dilution du fleuve (stratification verticale des eaux). Les sédiments sont déplacés de la zone côtière aux plaines abyssales par des phénomènes de resuspension et de transport le long de la pente du plateau continental. La dégradation microbienne de la matière organique est intense dans la colonne d'eau et dans les sédiments de surface (D'après Meyers, 1997)..... 82

Figure 5.1 Panache de dilution du Rhône pendant la campagne océanographique CHACCRA Bent-1 (© R. Buscail)..... 90

Figure 5.2 Débits journaliers moyens du Rhône pendant les campagnes océanographiques CHACCRA Bent-1, du 25 mai au 09 juin 2008 (A) et CHACCRA Bent-2, du 30 novembre au 10 décembre 2008 (B). La ligne rouge en pointillé indique le seuil de crue. Les données de débits liquides du Rhône sont fournies par le serveur Inforhône de la compagnie Nationale du Rhône (CNR)..... 91

Figure 5.3 Profils granulométriques du diamètre médian des grains d(0,5) dans les sédiments du prodelta du Rhône et du plateau adjacent le long du transect en juin et décembre 2008. Le positionnement des stations et des couches sédimentaires sont indiqués par des points..... 93

Figure 5.4 Composition granulométrique du sédiment dans les profils sédimentaires du prodelta du Rhône et du plateau adjacent, le long du transect S-O, en juin et décembre 2008..... 94

Figure 5.5 Profils de carbone organique, d'azote total, et du rapport C/N dans les sédiments du prodelta du Rhône et du plateau adjacent le long du transect en juin et décembre 2008..... 96

Figure 5.6 Profils des chlorophylles-a,-b,-c et de l'indice pigmentaire (IP) dans les sédiments du prodelta du Rhône et du plateau adjacent le long du transect en juin et décembre 2008 (à noter les différentes échelles)..... 98

Figure 5.7 Corrélations entre les valeurs de l'indice pigmentaire (IP %) et les concentrations en chlorophylle-a le long du transect dans la colonne sédimentaire en juin et décembre 2008..... 100

Figure 5.8 Profils sédimentaires des acides aminés totaux (AAT), de l'indice de dégradation (DI) et du rapport AAD/AAT le long du transect en juin et décembre 2008..... 102

Figure 5.9 Compositions moyennes en acides aminés totaux dans la matière organique des carottes récoltées dans le prodelta du Rhône (stations A et B) et le plateau adjacent (stations C, D, U et J) pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 (moyenne ± écart-type, n=35) et Bent-2 (moyenne ± écart-type, n=28) 104

Figure 5.10 Concentrations en acides gras marqueurs de plantes vasculaires, bactériens et phytoplanctoniques dans les profils sédimentaires le long du transect en juin et décembre 2008. 108

Figure 5.11 Profils de CE-SSCP des communautés bactériennes de quelques couches sédimentaires pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 et Bent-2. 110
Figure 5.12 Dendrogramme UPGMA réalisé à partir du calcul des distances de similarités de Bray-Curtis pour les échantillons prélevés le long du transect longitudinal S-O dans le système deltaïque du Rhône pendant la campagne CHACCRA Bent-1 (juin 2008)... 111
Figure 5.13 Dendrogramme UPGMA réalisé à partir du calcul des distances de similarités de Bray-Curtis pour les échantillons prélevés le long du transect longitudinal S-O dans le système deltaïque du Rhône pendant la campagne CHACCRA Bent-2 (décembre 2008)..... 112
Figure 5.14 Analyse canonique des correspondances de la structure des communautés bactériennes pour les échantillons des stations A, B, C, J et U en utilisant les caractéristiques biochimiques de la matière organique et la granulométrie du sédiment pendant la campagne CHACCRA Bent-1 (A) et sans les premières couches de sédiments de la station A (B). La longueur des flèches indique le degré de corrélation avec les axes représentés. La position des échantillons par rapport aux flèches est interprétée en projetant perpendiculairement les points sur la flèche et indique la mesure dans laquelle une composition de la communauté bactérienne de l'échantillon est influencée par le paramètre environnemental représenté par cette flèche. Abréviations : AGMI = acides gras monoinsaturés, AGPI = acides gras polyinsaturés, IP = indice pigmentaire, DI = indice de dégradation, AG plantes vasc. = acides gras biomarqueurs de plantes vasculaires, AAT = acides aminés totaux, Corg = carbone organique, Ntot = azote total, d(0,5) = diamètre médian des grains. 114
Figure 5.15 Analyse canonique des correspondances de la structure des communautés bactériennes pour les échantillons des stations A, B, C et D, en utilisant les caractéristiques biochimiques de la matière organique et la granulométrie du sédiment de la campagne Bent-2. Abréviations : IP = indice pigmentaire, AG phyto. = acides gras biomarqueurs phytoplanctoniques, AAT et AAD = acides aminés totaux et disponibles, Ntot = azote total, d(0.5) = diamètre médian des grains, phaeo-a = phéophytine-a. ... 115
Figure 5.16 Photographies de l'ouverture du barrage de Serre Ponçon lors de la crue de juin 2008. (Photos de gauche à droite : ©Emmanuel Bordonado – www.twip.org ; ©Flore.B – www.flickr.com) 117
Figure 5.17 Comparaison (A) de la granulométrie, (B) de la teneur en carbone organique (Corg), (C) en azote total (Ntot) et (D) en chlorophylle-a (Chl-a) dans les couches de surface des sédiments du prodelta et du plateau adjacent entre la situation de référence (Riomar-1) et les campagnes Bent-1 (●) et Bent-2 (○). La droite de régression y=x donne la situation pour laquelle les valeurs des campagnes CHACCRA Bent-1 et bent-2 seraient identiques à celles obtenues lors de Riomar-1. Des points sous cette droite signifient une diminution des teneurs ou de la granulométrie par rapport à la « situation de référence, Riomar-1 ». 119
Figure 5.18 Classification ascendante hiérarchique (distance euclidienne, méthode de Ward) réalisée sur la base des descripteurs biochimiques de la matière organique des profils sédimentaires des stations du prodelta et du plateau adjacent en juin et décembre 2008. La lecture des codes s'effectue de la façon suivante : B1** et B2** correspondent aux campagnes CHACCRA Bent-1 et Bent-2 ; *A**, *B**, *C**, *U** correspondent aux stations A, B, C, et U ; les chiffres de ***1 à ***7 correspondent aux couches sédimentaires (1 = 0-0,5 cm ; 2 = 0,5-1 cm ; 3 = 1-2 cm ; 4 = 2-3 cm ; 5 = 3-5 cm ; 6 = 5-7 cm ; 7 = 7-10 cm). Exemple : B1B6 correspond à la couche 5-7 cm récoltée à la station B pendant la campagne CHACCRA Bent-1..... 121

Figure 5.19 Images des profils sédimentaires aux stations A, B, C, U et J pendant la campagne CHACCRA Bent-1 (© M. Desmalades). La flèche indique le dépôt de crue 121
Figure 5.20 Analyse en composantes principales (ACP) permettant l'étude des interactions entre les caractéristiques globales et moléculaires de la matière organique des couches sédimentaires de la station A, échantillonnée en juin et décembre 2008. Projection des variables (A) et des couches sédimentaires (B) dans le premier plan de l'ACP..... 128
Figure 5.21 Sédiments observés au microscope aux grossissements X2,5 sous lumière réfléchie oblique et axiale : (A) dépôt de crue de juin 2008 (couche 0-0,5 cm), (B) deuxième dépôt de crue de novembre (couche 0-0,5 cm) et (C) premier dépôt de crue de novembre (couche 7-10 cm). Les clichés sont réalisés à l'aide du logiciel Visilog 6.2 couplé à une caméra Sony (DFW-X700) montée sur un microscope Leitz DIAPLAN 130

Figure 6.1 Dispositif expérimental d'incubation..... 136
Figure 6.2 Caractéristiques granulométriques des sédiments utilisés pour l'expérience..... 138
Figure 6.3 Variation (en %) des concentrations en carbone organique (Corg), azote total (Ntot), chlorophylle-a (Chl-a), phéopigments-a (Phéo-a), acides aminés totaux (AAT), et disponibles (AAD), et acides gras totaux (AG) entre le début et la fin de l'expérience. * signifie que la variation est significative ($p<0,05$)..... 139
Figure 6.4 Composition en acides aminés totaux de la matière organique sédimentaire dans les sédiments au début et à la fin de l'expérience d'incubation. 140
Figure 6.5 Proportions de carbone et d'azote contenues dans les acides aminés totaux (% AAT-C et %AAT-N) et disponibles (% AAD-C et %AAD-N), rapport AAD/AAT et indice de dégradation (DI) au début et à la fin de l'expérience d'incubation. * signifie que la variation est significative ($p<0,05$)..... 140
Figure 6.6 Composition du sédiment en acides gras (%) au début de l'expérimentation. Abréviations : AGS-CC : acides gras saturés à chaîne courte (<C20) ; AGS-CL : acides gras saturés à chaîne longue (>C20) ; AGMI : acides gras monoinsaturés ; AGPI : acides gras polyinsaturés ; AGR : acides gras ramifiés. 141
Figure 6.7 Composition du sédiment en acides gras en début de l'expérience. Les flèches indiquent les six composés prépondérants. Abréviations : AGS-CC : acides gras saturés à chaîne courte (<C20) ; AGS-CL : acides gras saturés à chaîne longue (>C20) ; AGMI : acides gras monoinsaturés ; AGPI : acides gras polyinsaturés ; AGR : acides gras ramifiés..... 142
Figure 6.8 Evolution des acides gras individuels ($\mu g.g^{-1}PS$) entre le début et la fin de l'expérience. * signifie que la variation est significative ($p<0,05$). Abréviations : AGS-CC : acides gras saturés à chaîne courte (<C20) ; AGS-CL : acides gras saturés à chaîne longue (>C20) ; AGMI : acides gras monoinsaturés ; AGPI : acides gras polyinsaturés 143
Figure 6.9 Evolution du carbone organique (A), de l'azote total (B), de la chlorophylle-a (C), et des phéopigments-a (D) dans les sédiments incubés pendant 40 jours..... 144
Figure 6.10 Evolution (A) du rapport AAD/AAT et (B) de l'indice de dégradation (DI) dans les sédiments incubés pendant 40 jours. Les données ne sont pas disponibles au temps 26 jours..... 145
Figure 6.11 Contribution relative de douze acides aminés (%) exprimée en fonction de l'état de dégradation de la matière organique (DI) dans les sédiments de l'expérience d'incubation. * signifie que la corrélation est significative ($p<0,05$)..... 146
Figure 6.12 Evolution des concentrations (µg.g-1PS) de l'acide palmitique (C16:0) (A) et de l'acide palmitoléique (C16:1ω7) (B) dans les sédiments incubés pendant 40 jours..... 147

Figure 6.13 Evolution des acides gras biomarqueurs de plantes vasculaires, de bactéries et du phytoplancton ($\mu g.g^{-1}PS$) entre le début et la fin de l'expérience. NB : Les biomarqueurs de plantes vasculaires incluent les acides gras saturés à longue chaine (>C24:0), l'acide linoléique (C18:2ω6) et l'acide α-linolénique (C18:3ω3) ; les biomarqueurs bactériens incluent l'acide C15:0 et C17:0 et l'acide vaccénique ; les biomarqueurs phytoplanctoniques incluent les AGPIs : DHA et EPA. 148
Figure 6.14 Concentration ($\mu g.g^{-1}PS$) en acides gras saturés à chaine longue dans les profils verticaux de la station C pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 (A) et Bent-2 (B) 156
Figure 6.15 Concentrations en carbone organique (A), en chlorophylle-a (B) et en acide palmitoléique (C) dans les profils verticaux de la station C pendant la campagne CHACCRA Bent-1..... 158

Figure 7.1 Concentrations en acides aminés totaux dans les sédiments de surface du prodelta du Rhône et du plateau adjacent en avril 2007, juin 2008 et décembre 2008..... 166
Figure 7.2 Concentrations en acides gras de plantes vasculaires dans les sédiments de surface du prodelta du Rhône et du plateau adjacent en avril 2007, juin 2008 et décembre 2008 167
Figure 7.3 Relation entre la concentration en acides gras de plantes vasculaires et la valeur isotopique du carbone 13 dans les sédiments de surface en avril 2007. Les cercles indiquent des contributions de la fraction terrigène de 100% et 50% (contributions calculées selon un modèle binaire, Kerhervé pers. com.). Les valeurs obtenues pour 2 stations (A et N) en mai et décembre 2008 sont ajoutées (valeurs de δ13C dans Goineau et al., 2011a). 168
Figure 7.4 Indice de dégradation proposé par Dauwe et Middelburg (1998) (A), indice pigmentaire (B) et rapport AAD/AAT (C) dans les sédiments de surface du prodelta du Rhône et du plateau adjacent en avril 2007, juin 2008 et décembre 2008..... 169
Figure 7.5 Analyse exploratoire en composantes principales permettant l'étude de la diversité bactérienne dans les profils sédimentaires (de 0 à 10cm) de la station Z en février (triangle turquoise), avril (triangle rouge), juin (cercle bleu) et août 2010 (carré vert) 172
Figure 7.6 Activités enzymatiques : aminopeptidase, phosphatase, glucosidase et lipase mesurées dans les sédiments du profil sédimentaire de la station Z en avril 2010..... 173

Chapitre 1

Chapitre 1

Introduction générale

L'équilibre entre les processus de dégradation et de préservation de la matière organique a des conséquences importantes sur le cycle global du carbone et de l'oxygène. Différentes hypothèses complémentaires ont été émises par le passé pour expliquer le contrôle de la dégradation de la matière organique dans les sédiments marins (Wakeham et Canuel, 2006) ; l'enjeu étant de savoir quel est le devenir de celle-ci. L'adsorption de la matière organique sur des surfaces minérales dans les sédiments marins stabilise les molécules et ralentit le taux de reminéralisation (Keil et al., 1994). La teneur en oxygène dans les sédiments serait également un facteur contrôlant la préservation de la matière organique (Canfield, 1994). De plus, le concept de préservation sélective de certains de ses constituants pendant la dégradation a souvent été évoqué. Dauwe et Middelburg (1998) ont montré que certains acides aminés tendaient à diminuer avec l'augmentation de la labilité de la matière organique et d'autres montraient une tendance inverse. Un paradigme couramment considéré dans la littérature est que la matière organique terrestre est fortement réfractaire en comparaison de la matière organique autochtone marine (production phytoplanctonique). Néanmoins cette affirmation n'a fait l'objet que de très peu de tests expérimentaux et donc mériterait d'être vérifiée. Le rôle de la matière organique terrigène et son devenir dans l'océan sont toujours un sujet de débat. La question "What happens to terrestrial organic matter in the ocean ?" a été posée pour la première fois par Hedges et ses collaborateurs en 1997, puis repris par Benner (2004) et demeure d'actualité.

1.1 Stocks et flux de carbone organique dans la biosphère

Les deux tiers du carbone organique présent à la surface du Globe sont stockés sur les continents sous forme de biomasse, de litière végétale et de matière organique associée aux sols (Hedges et al., 1997). Une partie de cette matière organique terrestre est exportée par les fleuves vers l'océan, à raison de 0,4 GtC par an (Hedges et al., 1997). Le rapport entre les fractions transportées, dissoute et particulaire, est de l'ordre de 1,5 (Meybeck, 1982) ; on peut donc estimer que chaque année les fleuves charrient vers l'océan 0,25 Gt de carbone organique dissous et 0,15 Gt de carbone organique particulaire. Dans l'océan, la quantité de carbone organique dissous est estimée à 700 Gt. Cette quantité est comparable à la quantité de

carbone organique stockée dans le premier mètre de sédiment; la biomasse marine ne représentant que 3Gt de carbone (**Figure 1.1**).

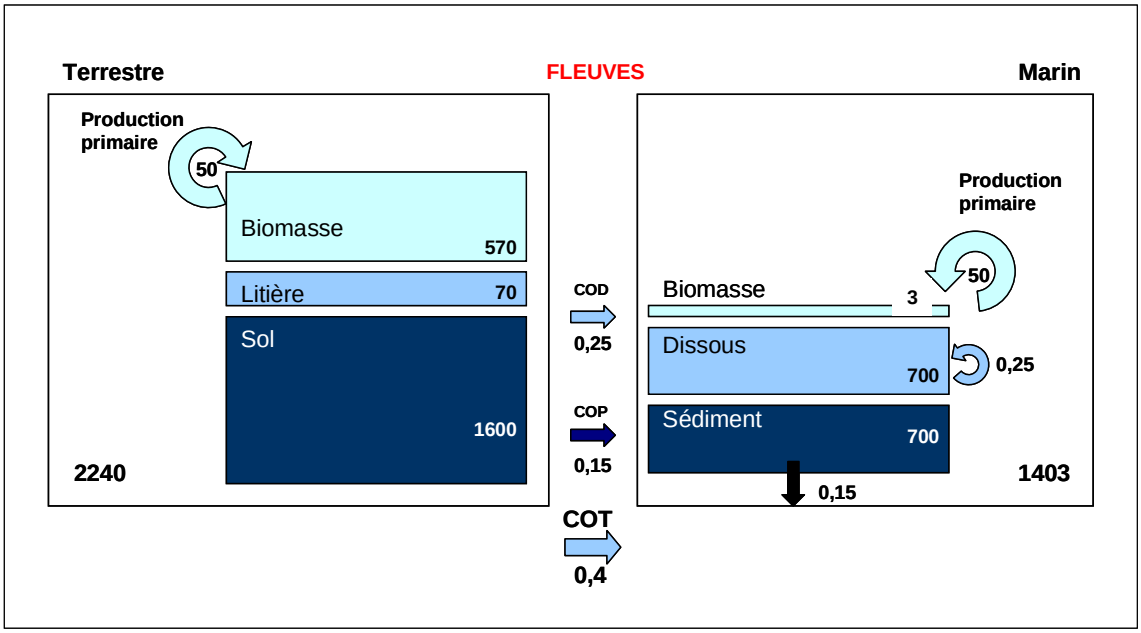


Figure 1.1 Stocks (en Gt) et flux (en Gt an^{-1}) de carbone organique. Les rectangles rendent compte des principaux compartiments de stockage du carbone organique réactif, les flèches des flux, les boucles des taux de renouvellement des stocks. *Abréviations* : COD : carbone organique dissous ; COP : carbone organique particulaire ; COT : carbone organique terrestre (d'après Hedges et al., 1997).

Les grands fleuves apportent une quantité de carbone organique dissous égale au taux de renouvellement du stock de carbone organique dissous dans l'océan (Williams et Druffel, 1987; **Figure 1.1**) et une quantité de carbone organique particulaire équivalente à celle en cours de séquestration dans les sédiments marins (Berner, 1989; Hedges et Keil, 1995). L'efficacité de séquestration du carbone organique dans les sédiments marins (0,1 et 0,2 Gt de carbone par an) ne représente que 0,1% de la production primaire globale (Berner, 1989; Hedges et Keil, 1995). Cinquante pourcent de la matière organique terrestre introduite dans les océans sont complètement reminéralisés en CO_2, H_2O et sels nutritifs (Hedges et al., 1997). Il résulte de ce bilan qu'environ 50% de la matière organique terrestre se retrouvent en excès et devraient être préservés dans les sédiments marins. Une conclusion que ne confirment pas les mesures puisque la signature isotopique des sédiments marins attribue une origine marine à la matière organique qu'ils renferment alors même que la production primaire marine est presque entièrement reminéralisée (99,5%; Hedges et Mann, 1979). Malgré des apports importants et une résistance à la dégradation microbienne (Amon et

Benner, 1996; Thorp et Delong, 2002), la matière organique d'origine terrestre ne constitue pas la composante majeure des mélanges de matière organique dans l'eau et les sédiments marins (Hedges et Keil, 1995). Dans les environnements particuliers des deltas et des marges continentales sous influence des grands fleuves, la matière organique terrestre peut être sujette à un recyclage rapide et intensif (Hedges et al., 1997) ou au contraire être stockée et préservée dans les sédiments. Une fraction significative de cette matière est certainement moins récalcitrante à la dégradation qu'on ne le pense généralement et contribue largement au fonctionnement des écosystèmes côtiers (Darnaude et al., 2004; Mayer et al., 2008).

1.2 Les marges continentales sous l'influence des grands fleuves

1.2.1 Processus biogéochimiques

Les marges océaniques dominées par les rivières (RiOMar, McKee, 2003) sont les principales connexions entre l'environnement terrestre et l'environnement marin. Bien qu'elles ne représentent que 8% de la surface océanique mondiale, ces zones jouent un rôle majeur dans les cycles biogéochimiques mondiaux et notamment celui du carbone (Gattuso et al., 1998; Borges et al., 2005). Moins de 5% de la matière organique transportée par les fleuves atteint les grands fonds océaniques (Meade, 1996). La majeure partie de la matière se dépose donc rapidement dans les deltas et sur les plateaux continentaux adjacents, ce qui fait de ces environnements d'importantes zones de séquestration de la matière organique (McKee et al., 2004). Hedges et Keil (1995) estiment que 45% du stockage global du carbone se produit dans les sédiments deltaïques. Paradoxalement, pour des taux d'accumulation équivalents, les sédiments deltaïques présentent des efficacités de préservation du carbone organique plus faibles que les environnements non-deltaïques (McKee et al., 2004; Burdige, 2005) (**Figure 1.2**). La faible efficacité de préservation, dans les environnements deltaïques, résulte du remaniement physique des sédiments par les courants, les marées et les tempêtes (Burdige, 2005). Ce remaniement réoxygène les sédiments et favorise un mélange avec de la matière organique d'origine marine qui catalyse l'oxydation du matériel terrestre plus réfractaire (Aller, 1994; Canfield, 1994). La matière organique terrestre qui sédimente en dehors des environnements deltaïques a subi plusieurs cycles de dégradation avant d'être exportée (Meyers, 1997). Elle est donc plus appauvrie qu'à l'embouchure des fleuves où les particules terrigènes se déposent avant d'avoir perdu l'essentiel de leur charge en matière organique terrestre (Burdige, 2005). Dans les sédiments deltaïques, 70 à 80% de la matière organique totale est d'origine continentale (Gordon et Goñi, 2003). Outre le fait que ces zones

sont certainement parmi les plus actives en ce qui concerne le recyclage de la matière organique (Aller, 1998), elles sont également le siège du transfert d'un pool de carbone organique potentiellement recyclable vers le pool de carbone organique séquestré dans les sédiments sur des échelles de temps géologiques (Berner, 1989; Hedges, 1992). Il apparaît donc essentiel d'évaluer et de comprendre le devenir de la matière organique d'origine terrestre sur les marges continentales sous influence des fleuves.

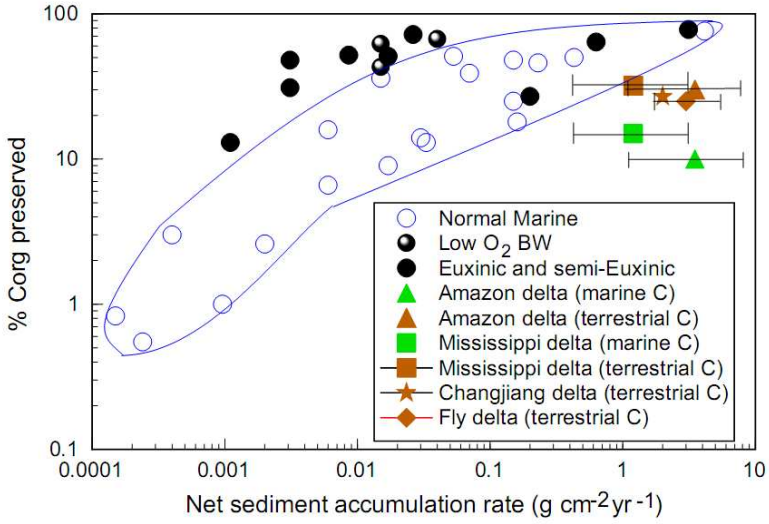


Figure 1.2 Relation entre le pourcentage de carbone préservé et le taux d'accumulation sédimentaire net pour une gamme d'environnements de dépôt (D'après Aller, 1998).

1.2.2 Les grands fleuves mondiaux

Les 25 plus grands fleuves mondiaux contribuent de façon majeure au transport de matériel dissous et particulaire depuis les environnements terrestres vers l'océan. Ces 25 fleuves assurent à eux seuls près de 40% des apports sédimentaires d'origine fluviatile et 50% des apports d'eau douce à l'océan (Milliman et Meade, 1983; Meade, 1996). A l'embouchure des fleuves à débits élevés, l'essentiel des processus se déroule à l'intérieur d'un prodelta et sur le plateau continental adjacent plutôt que dans un estuaire physiquement confiné (McKee et al., 2004). Cette particularité influence l'intensité et la nature des processus impliqués dans la transformation et la séquestration de la matière organique dans les sédiments. Le Rhône, bien que ne faisant pas partie des 25 premiers fleuves mondiaux, présente des débits spécifiques très élevés (i.e., 17,6 $l.s^{-1}.km^{-2}$; **Table 1.1**).

Table 1.1 Comparaison des caractéristiques hydrologiques du Rhône et de quelques-uns des plus grands fleuves mondiaux et européens (d'après Milliman et Meade, 1983; Meade, 1996).

Fleuve	Décharge liquide 10^{10} $m^3.an^{-1}$	Débit moyen $m^3.s^{-1}$	Surface du bassin versant 10^5 km^2	Débit spécifique $m^3.an^{-1}.km^{-2}$	Rang
Amazone	630	199772	61.5	1024390	2
Zaïre	125	39637	38.2	327225	6
Orénoque	120	38052	9.9	1212121	1
Gange Brahmapoutre	97	30758	14.8	655405	3
Yangzi	90	28539	19.4	463918	5
Ienisseï	63	19977	25.8	244186	8
Mississippi	53	16806	32.7	162080	9
Danube	21	6659	8.1	259259	7
Nil	8.83	1200	28	31536	10
Rhône	5.36	1700	0.95	564211	4

1.2.3 Les deltas

Depuis plus d'une quarantaine d'années, les bassins deltaïques ont été largement décrits dans de nombreux ouvrages (Allen, 1989; Pomerol et al., 2000; Salomon, 2009) et études (Galloway, 1975; Dalrymple et al., 1992; Bhattacharya et Giosan, 2003) afin de mieux comprendre la sédimentologie de ces environnements, ainsi que l'organisation stratigraphique des dépôts. Les deltas se développent à l'exutoire de grands bassins versants lorsque les rivières charrient vers le milieu marin une quantité de sédiment plus importante que ce que l'érosion marine peut mobiliser. Une grande partie des matériaux transportés par la rivière est accumulée sur une large plaine alluviale. Il est coutume de prendre comme point de départ des deltas la zone où le cours d'eau principal se divise en bras. Un delta se compose de trois zones morphologiques :

- La plaine deltaïque, construite par l'avancement du delta dans le domaine marin (c'est-à-dire la progradation deltaïque), est le prolongement de la plaine alluviale (**Figure 1.3**). Cette zone correspondant à la partie émergée du delta est constituée de marais, parcourue par un réseau de chenaux ramifiés.
- Le front du delta, continuité de la plaine deltaïque, est la zone de rencontre entre les eaux douces et salées. C'est une zone peu profonde caractérisée par le dépôt rapide des sédiments les plus grossiers en une barre de front de delta. Ces sédiments sont soumis au remaniement permanent des vagues et des courants.
- Le prodelta, transition du delta avec le plateau continental adjacent, est la partie la plus externe et la plus profonde du delta. Les sédiments déposés dans cette zone sont plus fins que ceux des barres d'embouchure et forment un talus à forte pente. Le prodelta fait ensuite progressivement place au plateau continental.

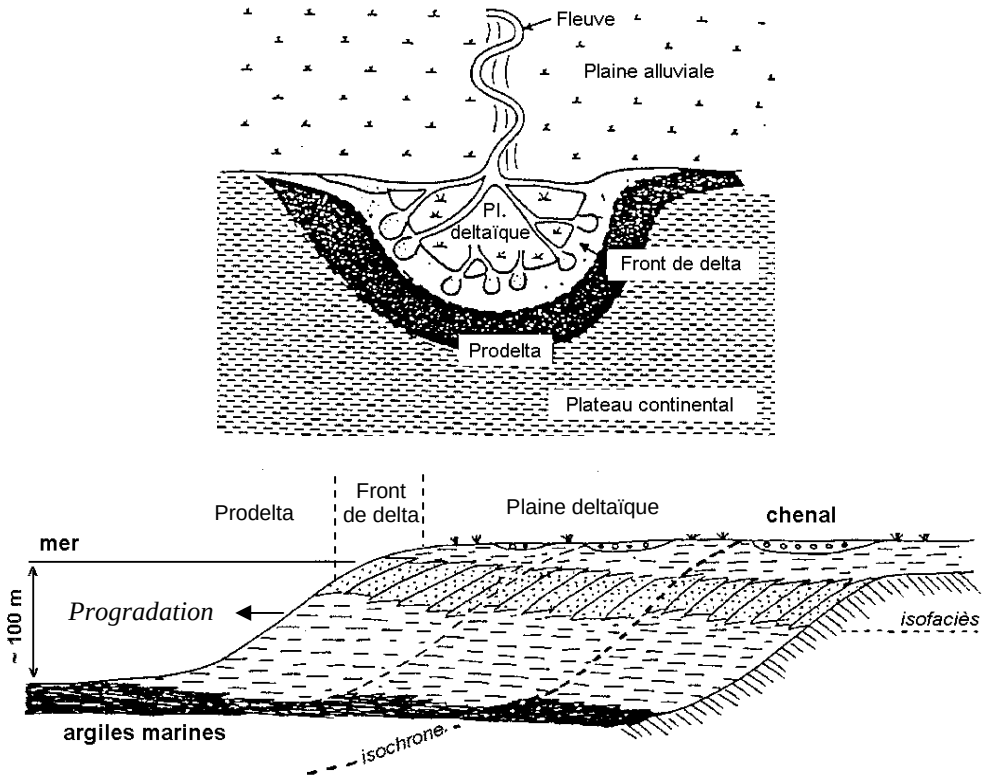


Figure 1.3. Morphologie d'un delta et progradation du faciès deltaïque sur un plateau continental. (Source : http://www.u-picardie.fr/~beaucham/cours-sed/sed-10.htm)

La morphologie des deltas est fortement contrainte par l'importance relative de trois facteurs : l'intensité des apports sédimentaires par le fleuve, la houle et la marée. En 1975, Galloway a proposé une classification des deltas en 3 grandes catégories : les deltas « à dominance de marée », « à dominance fluviatile » et « à dominance de houle » (**Figures 1.4 et 1.5**).

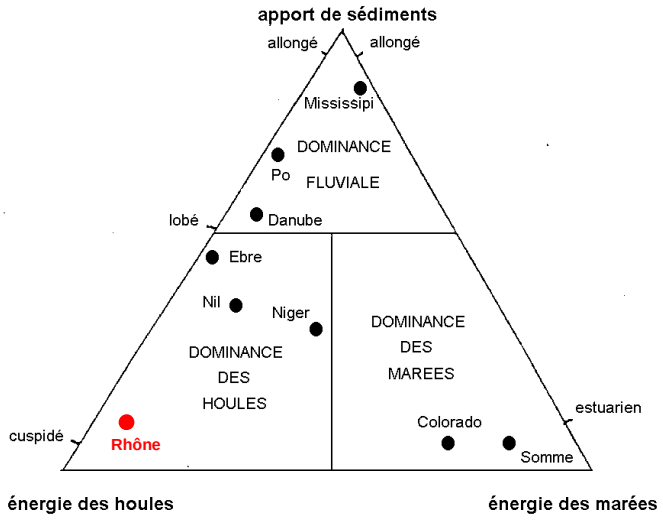


Figure 1.4. Classification des deltas selon Galloway (1975).

- Les deltas dominés par la marée présentent des chenaux méandriformes et évasés à leur embouchure (par exemple, le delta du Gange, le Colorado). Le sable s'accumule en barres de méandre et en barres tidales à l'embouchure.
- Les deltas dominés par le fleuve sont de forme lobée ou allongée, ou encore en « patte d'oie » comme c'est le cas du delta du Mississipi. La sédimentation est contrôlée par les crues fluviales, qui provoquent d'importants dépôts de débordement et d'importants éventails sableux dans la plaine deltaïque.
- Les deltas dominés par la houle sont caractérisés par la présence de cordons littoraux et des plages. L'action de la houle remanie les sables déposés par le fleuve à son embouchure, les déposant des deux côtés en longs cordons de dunes ; les particules fines sont dispersées vers le large. C'est à cette catégorie qu'appartient le delta du Rhône (**Figures 1.4 et 1.5**).

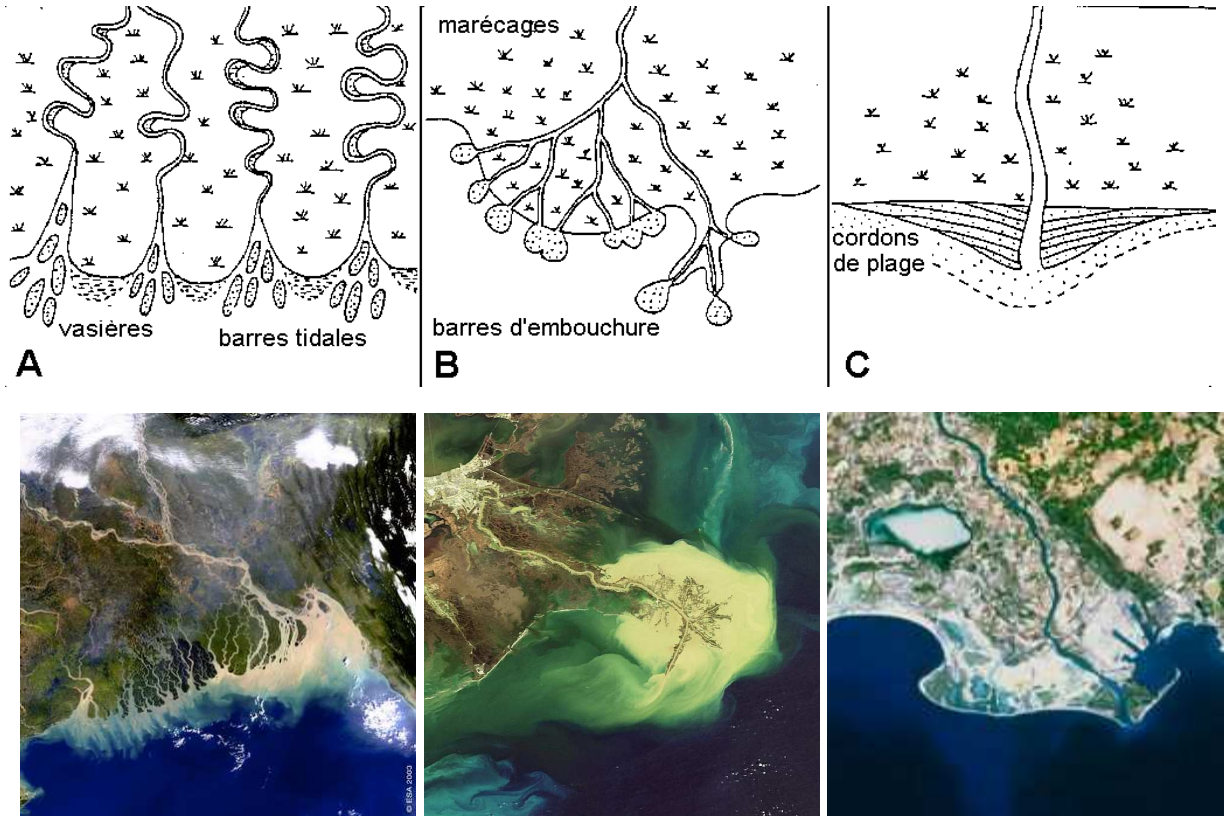


Figure 1.5 Classification des deltas en trois catégories : **(A)** deltas dominés par la marée, le cas du Gange ; **(B)** deltas dominés par le fleuve, le cas du Mississippi; **(C)** deltas dominés par la houle, le cas du Rhône. (Source schéma : http://www.u-picardie.fr/~beaucham/cours-sed/sed-10.htm, photos : ESA et Science Photo Library).

1.3 Les sédiments marins dans les environnements deltaïques

Le matériel organique transporté par les fleuves est un mélange hétérogène et complexe de particules dont les caractéristiques chimiques et l'origine des sources sont différentes, comprenant du phytoplancton d'eau douce, des débris végétaux, des fragments de bois, et des sols (Goñi et Hedges, 1990; Goñi et al., 2003). La composition du matériel transporté change également avec les saisons, suivant les années (Gordon et Goñi, 2003) et le type de bassin versant. Les processus biogéochimiques qui se produisent dans les sédiments dépendent des flux particulaires, mais aussi de la composition des apports lithogéniques et biogéniques. A ces apports terrestres s'ajoute du matériel marin en quantité variable (Canuel, 2001; Waterson et Canuel, 2008). Il paraît donc important de caractériser l'origine et la qualité de la matière organique particulaire présente dans les sédiments des deltas et des plateaux continentaux adjacents.

1.3.1 Hétérogénéité de la matière organique terrestre

La contribution des apports particulaires terrestres est prépondérante dans la composition de la matière organique des sédiments (Hedges et al., 1997; McKee et al., 2004; Burdige, 2005). Dans les systèmes deltaïques, la majeure partie cette matière est considérée comme réfractaire (Ittekkot, 1988; Hedges et Keil, 1995; Burdige, 2005). Une fraction de la matière organique terrestre est labile, mais son importance varie de façon saisonnière. La matière organique terrestre transportée par les fleuves varie en taille et en composition, depuis les débris dérivés de plantes jusqu'aux molécules adsorbées sur les limons et les argiles arrachés aux sols (Hedges et al., 1984; Prahl et al., 1994). On observe généralement dans les fleuves une corrélation entre la teneur en matière organique et la surface spécifique des particules minérales transportées. En milieu deltaïque, la relation entre le contenu organique et la surface spécifique des particules sédimentaires atteint rapidement un seuil. Il semble qu'une fois dans le milieu marin 30 à 50% de carbone organique terrestre soient rapidement reminéralisés ou respirés (Hedges et al., 1997). La forme sous laquelle la matière organique terrestre est exportée vers l'océan est donc un paramètre contrôlant la distribution et le devenir des molécules organiques. Dans les environnements deltaïques, la matière organique particulaire d'origine terrestre se dépose rapidement et s'accumule dans la zone suboxique des sédiments pour des périodes, qui en l'absence de remaniement, peuvent durer plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'années (Hedges et Keil, 1995).

1.3.2 Composition et origine de la matière organique des sédiments deltaïques

Une des clés pour définir le devenir de la matière organique terrestre en milieu marin est de distinguer et de quantifier cette composante souvent petite dans des mélanges complexes. Les descripteurs globaux de la matière organique terrestre et l'application de mesures de traceurs moléculaires spécifiques permettent d'aborder cette question, notamment dans le cadre des environnements tels que les systèmes deltaïques où les gradients sont prononcés et varient dans le temps. La matière organique terrestre est essentiellement dérivée de plantes vasculaires, ce qui revient à identifier des signatures isotopiques de la composition et des composés caractéristiques des végétaux supérieurs aériens. Les plantes vasculaires terrestres contiennent des teneurs élevées en macromolécules pauvres en azote et relativement réfractaires à la dégradation microbienne. Ces plantes ont développé des adaptations physiologiques (Fry et Sherr, 1984) et des bio-macromolécules assurant la rigidité des feuilles et des tiges (Hedges et al., 1997) qui sont, parce qu'elles sont spécifiques et persistantes (lignine ou hémicellulose) dans l'environnement, utilisées comme bio-marqueurs d'origine (Prahl et al., 1994).

1.3.3 Dégradation de la matière organique dans les sédiments et acteurs de la dégradation

La dégradation de la matière organique dans les sédiments marins est principalement réalisée par les micro-organismes. La macrofaune contribue également à la transformation de la matière organique sédimentaire (par exemple bioturbation, nutrition), mais son rôle dans le recyclage des composés chimiques est généralement considéré comme étant mineur comparé à celui des microorganismes, en particulier les bactéries (Berner, 1980). Dans les systèmes deltaïques, la matière organique (fluviatile et marine) parvient à l'interface eau-sédiment majoritairement sous forme particulaire (**Figure 1.6**), et ne peut donc pas être directement assimilée par les bactéries. La première étape du processus de dégradation correspond donc à l'hydrolyse extracellulaire des macromolécules complexes composant la matière organique. Cette hydrolyse est catalysée par des enzymes extracellulaires bactériennes (Hoppe, 1983). Les bactéries jouent donc un rôle majeur dans les cycles biogéochimiques mais leur potentiel de reminéralisation de la matière organique dépend de la disponibilité des accepteurs d'électrons présents dans l'environnement.

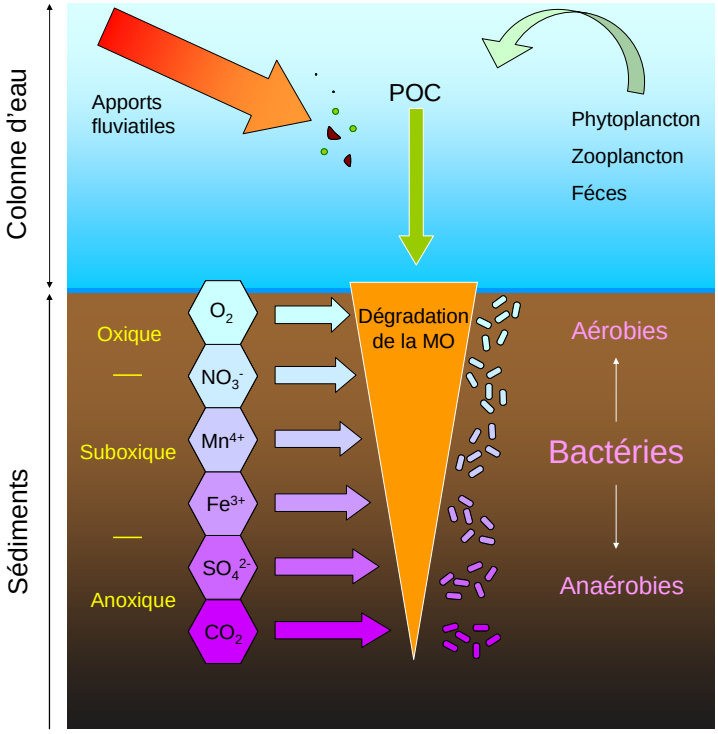


Figure 1.6 Représentation schématique de la dégradation de la matière organique dans les sédiments.

La disponibilité des accepteurs d'électrons est contrôlée par le flux diffusif de l'oxygène, des nitrates, des sulfates et des oxydes de fer et de manganèse entre l'eau et le sédiment. Les bactéries aérobies sont capables de respirer une grande variété de composés organiques. Les processus biogéochimiques dégradant la matière organique sont appelés réactions primaires (**Table 1.2**). Ces processus d'oxydation de la matière organique se succèdent le long d'un gradient vertical d'oxydo-réduction (Froelich et al., 1979; Berner, 1980), comme présenté dans la **figure 1.6**. Cette dégradation génère des produits de réaction eux-mêmes ensuite transformés, transportés vers la colonne d'eau (comme l'ammonium ou les phosphates) ou stockés (comme les sulfures de fer). Tant qu'il y a de l'oxygène, la dégradation de la matière organique est réalisée par les bactéries aérobies. Sur les plateaux continentaux, la couche oxique est limitée aux tout premiers millimètres de sédiment. L'essentiel de la reminéralisation est donc assuré par voies anaérobies. Les nitrates jouent généralement un rôle mineur du fait de leurs faibles concentrations. L'importance des oxydes de manganèse et du fer dépend de leur disponibilité dans les sédiments (Aller, 1990). La voie de reminéralisation anaérobie de la matière organique prépondérante en milieu marin est celle basée sur la réduction des sulfates (Jørgensen, 1982), qui résulte des très fortes concentrations en sulfate de l'eau de mer. A titre de comparaison, Niggemann (2005) fait remarquer que les

concentrations en sulfate sont de l'ordre de 28 mmol.l^{-1}, alors que la concentration d'oxygène en condition saturante est de l'ordre de quelques centaines de µmol.l^{-1}.

Table 1.2 Réactions d'oxydation primaires de la matière organique établies selon Richards (1965), Froelich et al. (1979) et Berner (1980) dans les sédiments marins.

	kJ. mol^{-1}
Respiration aérobie (oxique) :	
$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	-479
Dénitrification (suboxique) :	
$5CH_2O + 4\ NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$	-453
Réduction du manganèse (suboxique) :	
$CH_2O + 3CO_2 + H_2O + 2MnO_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^-$	-349
Réduction du fer (suboxique) :	
$CH_2O + 7CO_2 + 4Fe(OH)_3 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 3H_2O$	-114
Sulfonation (anoxique) :	
$2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$	-77
Méthanogènèse (anoxique) :	
$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-136
$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2$	-28

1.4 Caractérisation de la matière organique sédimentaire

La composition chimique de la matière organique sédimentaire fournit des informations sur l'origine et l'état de dégradation de cette matière. De nombreux indicateurs élémentaires et moléculaires sont utilisés pour caractériser l'origine et la qualité de la matière organique sédimentaire. Il ne s'agit pas ici d'inventorier et de discuter tous les indicateurs existants, mais de présenter et de discuter ceux qui seront utilisés pour répondre aux objectifs de ma thèse.

1.4.1 Les descripteurs globaux de la matière organique

La prédominance de bio-macromolécules pauvres en azote confère aux tissus des plantes terrestres un rapport atomique carbone sur azote généralement compris entre 20 et 500, soit 3 à 70 fois plus élevé que celui du phytoplancton marin qui est de l'ordre de 7 (Hedges et al., 1986). Ces signatures peuvent cependant être masquées par une tendance des

tissus des plantes vasculaires à s'enrichir en azote lors de la dégradation microbienne, et du matériel détritique dérivé de phytoplancton à perdre davantage d'azote que de carbone. Une autre caractéristique de la composition globale de la matière organique terrestre est son appauvrissement en isotope 13 du carbone par rapport au contenu en carbone 12. La plupart des plantes terrestres fixent le carbone atmosphérique suivant le cycle de Calvin-Benson. Ces plantes dites en C3 présentent des signatures très appauvries en ^{13}C avec des $\delta^{13}C$ généralement compris entre -25 et -28‰ alors que le $\delta^{13}C$ du phytoplancton marin est compris entre -19 et -22‰ (Fry et Sherr, 1984) (**Figure 1.7**). Les autres plantes terrestres, dites plantes en C4, beaucoup moins abondantes, présentent des $\delta^{13}C$ plus élevés de l'ordre de -12‰ (Hedges et al., 1997) et sont donc plus riches en ^{13}C que le phytoplancton (Smith et Epstein, 1971). L'utilisation des rapports isotopiques du carbone, comme celle du rapport C/N, peut donc se révéler délicate (Hedges et al., 1997) lorsque les plantes en C3 et les plantes en C4 contribuent au mélange de matière organique, de sorte que le $\delta^{13}C$ de la matière organique terrestre ressemble à celui du phytoplancton.

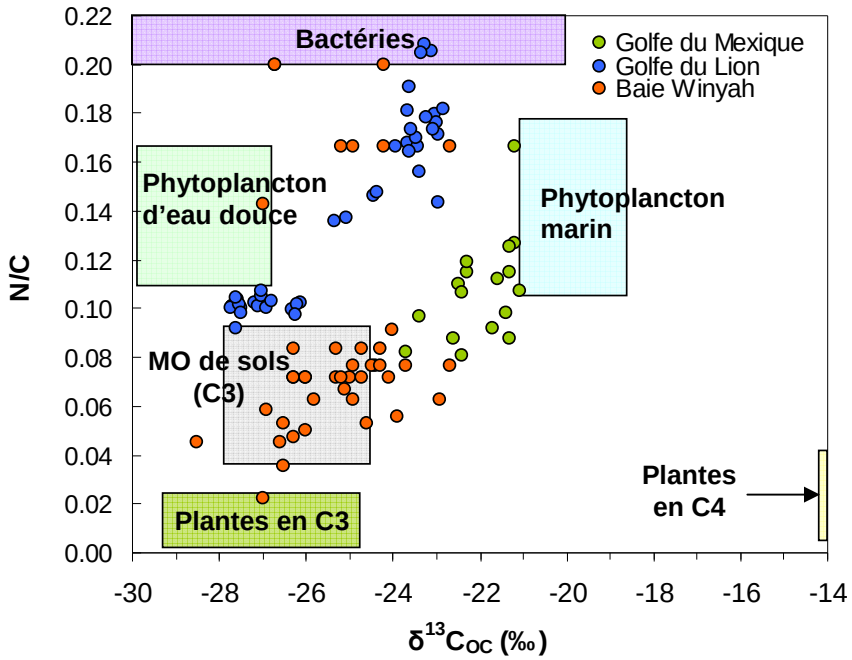


Figure 1.7 Rapport N/C en fonction de la signature isotopique du carbone dans les sédiments de surface de marges océaniques dominées par les rivières : le Golfe du Mexique (Gordon et Goñi, 2003), le Golfe du Lion (Tesi et al., 2007) et la baie Winyah (Goñi et al., 2003). Les gammes de composition des sources potentielles de carbone organique, issues de la littérature (Melillo et al., 1989; voir citations dans Meyers, 1994; von Fischer et Tieszen, 1995; Goñi et Thomas, 2000; Maksymowska et al., 2000; Vuorio et al., 2006; Harmelin-Vivien et al., 2008), sont également représentées sur le graphique.

Une autre limitation du rapport des isotopes stables du carbone est associée au fait que les composés issus d'un même organisme présentent des signatures isotopiques très différentes. Ainsi, les lipides sont plutôt légers (i.e., appauvris en ^{13}C) tandis que les acides aminés sont plutôt lourds. Les écarts peuvent aller de 5 à 10‰ (Degens, 1969; Blair et al., 1985). Cette différence peut donc conduire à une confusion lorsque l'une ou l'autre famille de composés est préférentiellement consommée ou préservée. Enfin, la signature isotopique du phytoplancton est fortement dépendante des conditions environnementales, Gearing et al. (1984) et Hedges et al. (1988a) rapportent des variations du $\delta^{13}C$ de 5‰ et plus. Bien que peu sensibles, les descripteurs de la composition globale, rapports isotopiques et rapport C/N, restent des outils privilégiés pour déterminer les stocks et estimer les flux de matière organique.

1.4.2 Les bio-marqueurs

On définit par bio-marqueurs des molécules spécifiques d'une source et qui sont susceptibles d'être utilisées comme traceurs. Les biomarqueurs les plus utilisés pour tracer l'origine de la matière organique sont les lipides, car beaucoup d'entre eux sont spécifiques d'une source tout au moins d'une classe taxonomique et ceci présente un réel avantage lorsque les sources de matière organique sont multiples (Canuel, 2001). Les chaînes hydrocarbonées linéaires comprenant 25 à 35 atomes de carbone font partie des bio-molécules les plus répandues chez les plantes vasculaires et sont utilisées comme marqueurs d'origine terrestre de la matière organique (Wannigama et al., 1981; Meziane et Tsuchiya, 2000; Dai et al., 2005). Ces molécules comprennent, le plus souvent, un nombre pair d'atomes de carbone (Brassell et Eglinton, 1983). Les acides gras à chaînes linéaires de plus de 22 atomes de carbone sont par exemple conservés dans les sédiments marins (Parrish, 1988; Prahl et al., 1994). A l'inverse, il existe de nombreux acides gras synthétisés selon des voies métaboliques qui sont spécifiques à certains grands groupes taxonomiques, mais qui ne persistent pas dans l'environnement. Ceci est notamment le cas des acides gras polyinsaturés synthétisés par le phytoplancton (Volkman et al., 1989; Copeman et Parrish, 2003) et qui s'avèrent essentiels pour le développement et la croissance des animaux (Arts et al., 2009). Par ailleurs, les acides gras au nombre de carbone impair ainsi que les acides gras ramifiés sont couramment considérés comme issus de sources bactériennes (Perry et al., 1979; Parkes et Taylor, 1983) Comme l'ont souligné Harvey et Macko (1997), la relation entre les acides gras spécifiques des bactéries et leur biomasse est compliquée car affectée par plusieurs processus opposés, tels que la production vs le turnover de la biomasse et la biosynthèse vs la dégradation de

composés spécifiques. Les acides gras bactériens restent donc un outil qualitatif pour estimer la contribution bactérienne dans les sédiments (Haack et al., 1994; Harvey et Macko, 1997). Les pigments photosynthétiques peuvent également révéler l'origine de la matière organique car la diversité des pigments permet d'utiliser ceux-ci comme critère taxonomique. Ainsi, Christensen (1962) a divisé les organismes photosynthétiques en fonction de la spécificité des pigments, la chlorophylle-*b* est présente chez tous les Chlorophytes alors que la chlorophylle-*c* est spécifique des Chromophytes.

Les descripteurs globaux, rapports isotopiques et rapport C/N sont des descripteurs classiquement utilisés pour étudier les mélanges de matière organique mais ces descripteurs restent peu informatifs quant à l'origine parce qu'ils ne sont pas suffisamment sensibles. Les biomarqueurs sont spécifiques d'une composante d'un mélange naturel mais ils présentent l'inconvénient de se trouver en quantités très variables dans les sources et de présenter une propension à évoluer et à se transformer au cours du temps, même lorsqu'il s'agit de composés particulièrement récalcitrants à la dégradation (Hedges et Prahl, 1993). Ceci explique que ces deux catégories de descripteurs d'origine sont combinées pour augmenter le pouvoir d'identification des sources de la matière organique associée au sédiment. L'utilisation de l'IRM GC-MS (de l'anglais Isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry) (Freeman et al., 1990, 1994) permet désormais de mesurer le $\delta^{13}C$ sur des composés spécifiques pour discerner l'origine biologique et régionale des molécules.

1.4.3 Les indices de dégradation et de qualité de la matière organique sédimentaire

La notion de labilité rend compte de la réactivité de la matière vis-à-vis des processus de dégradation ; dans ce contexte, elle peut être aussi associée à l'idée de fraîcheur de la matière organique (Niggemann, 2005). La définition de la qualité d'un substrat organique repose sur la notion de biodisponibilité, une faible biodisponibilité se traduisant par des transformations plus lentes. La dynamique de dégradation dépend de la composition de la matière organique et donc de son origine (Hedges et al., 1988b), l'état de dégradation dans lequel la matière organique se trouve (Westrich et Berner, 1984) et la protection physique qu'offrent les structures auxquelles les composés organiques sont associés (Mayer, 1994). Le rapport C/N, du fait de la dégradation préférentielle de l'azote par rapport au carbone au cours

de la diagenèse précoce, constitue un indicateur de la dégradation. Cependant, comme cela a été mentionné plus haut, son utilisation peut s'avérer délicate. Certaines classes de composés sont dégradées de façon préférentielle. Le carbone organique des sédiments est constitué en partie de composés labiles tels que les acides aminés, les acides gras, les pigments et les polysaccharides dont les teneurs diminuent plus rapidement au cours de la dégradation que des composés plus réfractaires comme la lignine (Benner et al., 1987; Cowie et Hedges, 1992, 1994). La modification de l'état de dégradation de la matière organique se traduit entre autres par des changements systématiques de la composition moléculaire en acides aminés. En particulier, les contributions en glycine, sérine et thréonine, qui sont généralement associées aux parois cellulaires des cellules végétales, sont plus élevées dans la matière organique dégradée qui dans le même temps se trouve appauvrie en tyrosine, phénylalanine et acide glutamique, des acides aminés essentiellement présents dans le cytoplasme des cellules vivantes (Hecky et al., 1973). Ces modifications ont permis à Dauwe et à ses collaborateurs (1998; 1999) de proposer un indice de dégradation de la matière organique sédimentaire basé sur les pourcentages molaires de 14 acides aminés. La présence de composés très réactifs tels que des acides gras polyinsaturés ou des chlorophylles est aussi révélatrice de l'état de fraîcheur de la matière organique. Les premières étapes de dégradation des chlorophylles se traduisent par la perte de l'atome de magnésium qui se trouve au centre de la molécule ce qui conduit à la formation de phéophytine, ou par l'hydrolyse du groupement phytol entraînant la production de chlorophyllides ou de phéophorbides selon que l'atome de magnésium est ou n'est plus en place (Killops et Killops, 1993). L'analyse moléculaire des pigments photosynthétiques peut donc mettre en évidence la dégradation précoce de la matière organique fraîche.

En ce qui concerne la qualité, l'utilisation d'un indice dépend de la fraction de la matière organique sur laquelle l'indice est basé. Le rapport C/N ne permet pas de faire la distinction entre ce qui est résistant à la dégradation microbienne et ce qui est très labile. L'indice de dégradation de Dauwe qui est basé sur la composition en acides aminés ne prend pas en compte ce qui résisterait à une attaque enzymatique puisque le protocole d'extraction consiste en une hydrolyse acide qui casse toutes les liaisons peptidiques. De manière à statuer plus objectivement sur la biodisponibilité de la matière organique, Mayer et al. (1995) ont proposé un protocole d'extraction des acides aminés qui repose sur une digestion biomimétique de la matière organique sédimentaire. Cette approche permet d'estimer la proportion d'acides aminés potentiellement digestibles par la macrofaune. Malgré tout, celle-ci présente, elle aussi, des inconvénients. Elle repose, par exemple, sur une digestion

enzymatique simulée à l'aide d'une seule enzyme protéolytique alors que le vivant utilise pour digérer les composés organiques une diversité d'enzymes. D'un point de vue nutritionnel, la qualité d'un substrat organique dépend étroitement de sa composition biochimique. La matière organique doit non seulement être digeste, mais doit également fournir en quantité suffisante tous les éléments essentiels que les organismes hétérotrophes ne peuvent synthétiser *de novo* (acides aminés, acides gras, vitamines…). Il convient donc de mesurer plusieurs indices de manière simultanée afin de rendre compte de la façon la plus objective possible de la qualité biochimique de la matière organique sédimentaire.

1.5 Caractérisation du compartiment bactérien benthique

Dans les sédiments, le recyclage de la matière organique par le compartiment bactérien dépend de la disponibilité des accepteurs d'électrons présents (**Table 1.2 et Figure 1.6**). La séquence des réactions de dégradation est principalement contrôlée par les rendements d'énergie libre par mole de carbone organique des réactions. La polyvalence de nombreuses bactéries conduit à ce que plusieurs de ces réactions se produisent dans une même couche sédimentaire (Brandes et Devol, 1995). De plus, la décomposition anaérobie de la matière organique nécessite la présence d'un consortium de bactéries mutualistes (Fenchel et al., 1998) alors que les bactéries aérobies ont la capacité de réaliser une minéralisation complète (Kristensen et Holmer, 2001). On peut donc prévoir que la diversité du compartiment bactérien change en fonction de la profondeur (Urakawa et al., 2000; Inagaki et al., 2002; Bowman et McCuaig, 2003; Luna et al., 2004; Hewson et al., 2007) et de la nature du substrat (Luna et al., 2004).

Depuis quelques années, plusieurs techniques moléculaires, s'affranchissant des étapes de mise en culture classique des microorganismes, permettent d'étudier avec précision la diversité microbienne benthique. En effet, une des limites majeures des approches traditionnelles (microscopie, coloration de GRAM, etc.) réside dans la faible cultivabilité des espèces marines (**Table 1.3**). Ainsi, un gramme de sédiment peut contenir plus de 10^9 cellules (Caffrey et al., 2003), mais seulement 0,25% des bactéries sont cultivables dans les conditions de laboratoire. Le dénombrement ne rend donc compte que d'une fraction de la communauté bactérienne benthique et ne permet pas d'apprécier ce compartiment dans toute sa complexité.

Table 1.3 Cultivabilité déterminée à partir du pourcentage de bactéries cultivables en comparaison au nombre total de cellules d'un échantillon issu de l'environnement, d'après Amman et al. (1995).

Habitat	Cultivabilité (%)
Eau de mer	0.001-0.1
Eau douce	0.25
Lac mésotrophe	0.1-1
Eaux des estuaires non pollués	0.1-3
Boues activées	1-15
Sédiments	0.25
Sols	0.30

Parmi les méthodes destructives (par opposition aux méthodes non-destructives telles que le FISH : Fluorescent *In Situ* Hybridization), le clonage-séquençage est une méthode offrant de nombreux avantages mais elle ne peut être employée systématiquement en raison de son coût élevé et du temps d'analyse qu'elle nécessite. Les méthodes alternatives développées consistent à séparer des séquences amplifiées par PCR, à partir d'ADN d'une communauté bactérienne, par électrophorèse en gradient dénaturant ou par colonne capillaire . Ces méthodes, dites d' « empreinte moléculaire » (**Figure 1.8**), permettent de rechercher une information globale sur les communautés présentes dans l'échantillon environnemental et d'en analyser plusieurs simultanément. Parmi ces méthodes, la CE-SSCP (Capillary Electrophoresis - Single Strand Conformation Polymorphism) est une technique récente (Lee et al., 1996) permettant d'étudier la structure communautaire de populations microbiennes naturelles avec une meilleure répétitivité et une meilleure résolution que d'autres techniques basées sur des gradients de dénaturation, par exemple, comme la DGGE (Hong et al., 2007).

En parallèle de ces méthodes basées sur l'exploitation de la diversité d'un gène unique, une autre approche permettant d'étudier les communautés bactériennes consiste en l'analyse des biomarqueurs lipidiques spécifiques. La spécificité des voies de biosynthèse de certains acides gras permet leur utilisation comme indicateurs taxonomiques (Saliot et al., 1991), mais également comme indicateur de biomasse bactérienne. C'est le cas des acides gras contenus dans les phospholipides membranaires qui renseignent, grâce à des facteurs de conversion, sur la quantité de biomasse bactérienne, mais également sur la structure des communautés microbiennes (Hill et al., 2000; Goutx et al., 2003; Wakeham et al., 2007).

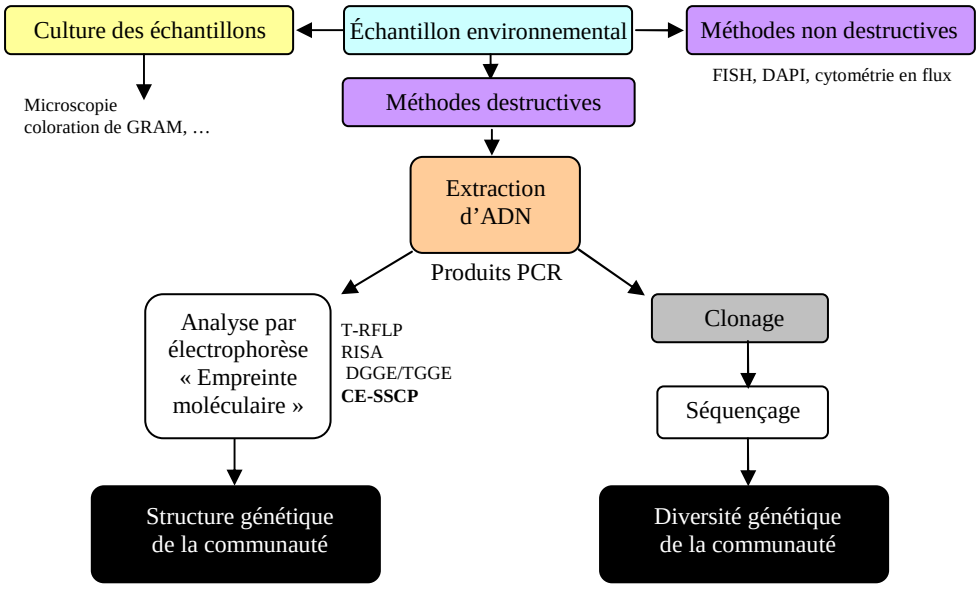


Figure 1.8 Schéma synthétique des principales techniques utilisées aujourd'hui pour étudier la biodiversité bactérienne (inspiré de Ranjard et al., 2000; Dahllöf, 2002).

1.6 Objectifs de la thèse

Dans la conception classique du fonctionnement des systèmes deltaïques, les apports de nutriment stimulent la production primaire (Mann, 1982; Day et al., 1989) et la matière organique particulaire terrestre charriée par le fleuve dans l'océan est réfractaire à la décomposition (Hedges et al., 1997). Dans le cas particulier du Rhône, le premier de ces deux paradigmes a déjà été considéré (Naudin et al., 2001; Pujo-Pay et al., 2006). Il apparaît que la production phytoplanctonique marine est essentiellement stimulée dans la région externe du prodelta et sur le plateau du fait de la turbidité et les gradients de densités entre les eaux douces du Rhône et les eaux salées de la Méditerranée, à proximité de l'embouchure, qui ne permettent pas le développement du phytoplancton marin. En ce qui concerne le second paradigme, il est maintenant généralement remis en question (Mayer et al., 2008). La matière organique terrestre est en effet hétérogène, le fleuve charrie du matériel réfractaire mais également du matériel frais. On distingue ainsi la matière organique détritique dérivée de plantes et la matière organique dérivée des sols. Selon la source, le potentiel de recyclage est différent. Bien que déjà suggéré, il semble néanmoins nécessaire de confirmer que la matière organique d'origine continentale délivrée par le fleuve n'est pas totalement réfractaire. Dans ce contexte, plusieurs questions peuvent être soulevées :

- Quelle est la source majoritaire de matière organique dans le prodelta du Rhône ?
- Est-ce que les apports continentaux sont réfractaires ?

- Est-ce que la matière organique à l'embouchure est plus dégradée que celle du large ?

Le *premier objectif de ma thèse* (**Chapitre 4**) est donc d'une part d'étudier l'importance relative de la matière organique continentale et marine dans les sédiments de surface du prodelta et du plateau adjacent, et d'autre part d'évaluer la qualité de ces différents apports à partir d'indices de dégradation et de biodisponibilité de la matière organique. Il s'agira notamment de déterminer si l'influence du Rhône sur la marge continentale se traduit par des gradients d'origine et de qualité du prodelta vers le large.

Dans un deuxième temps, il a paru intéressant de s'interroger sur l'impact de certains évènements spécifiques dans la zone d'étude. En effet, le Rhône se caractérise par des épisodes de crues, fréquents et souvent intenses, associés à des conditions climatologiques différentes (Bethemont, 1972). C'est au cours de ces épisodes que se fait l'essentiel des apports particulaires (Pont, 1997; Maillet et al., 2006; Rolland, 2006; Bourrin et al., 2008). Les crues jouent donc un rôle majeur dans la dynamique sédimentaire et les processus de dégradation, d'exportation et de séquestration de la matière organique. L'influence d'une crue sur le prodelta et la marge continentale dépend du débit, de la durée et de l'origine géographique de celle-ci. Il existe ainsi différents types de crues qui sont entrecoupées de périodes pendant lesquelles le débit moyen est bas et le régime hydrologique du fleuve est calme (Cathalot et al., 2010). Les apports solides des crues modifient la distribution et les caractéristiques biochimiques de la matière organique dans les sédiments du prodelta et du plateau continental. Ces apports massifs de matériels solides provoquent une diminution rapide de la consommation d'oxygène et du recyclage (Cathalot et al., 2010), ce qui suggère que le compartiment bactérien est affecté. Dans ce contexte, on peut donc se poser plusieurs questions :

- Quelle est l'influence des événements de crue sur les caractéristiques et la distribution de la matière organique sédimentaire ?
- La signature biochimique du sédiment rend-elle compte du type de crue ?
- Quelle est l'influence de la composition biochimique de la matière organique sur la structure des communautés bactériennes ?

Parce que l'intensité du recyclage est étroitement liée à la qualité de la matière organique, il semble donc important de déterminer si les apports de différentes crues se distinguent par leurs caractéristiques biochimiques et sédimentaires et influencent le compartiment bactérien. Cet aspect constitue le *deuxième objectif* (**Chapitre 5**) qui vise, à

partir des descripteurs globaux et moléculaires utilisés pour définir l'origine et la qualité de la matière organique sédimentaire, à décrire les caractéristiques des dépôts de crue et à définir l'influence des caractéristiques quantitatives et qualitatives des apports de crue sur la structure des communautés bactériennes benthiques.

Enfin, les mécanismes qui contrôlent la transformation du carbone organique restent encore mal connus. Il est difficile de déterminer quels sont les processus biogéochimiques impliqués dans le recyclage de la matière organique et dans quel cadre ces processus sont mis en place (Hedges et al., 1997). Parce que la proportion de bactéries actives décroît depuis les environnements estuariens vers le plein océan (del Giorgio et Scarborough, 1995), que l'abondance de bactéries dans l'eau interstitielle des sédiments est beaucoup plus élevée que l'abondance du bactérioplancton (Sala et Güde, 2006), les capacités de dégradation du carbone réfractaire sont plus fortes dans les sédiments littoraux et assurent environ 50% de la minéralisation totale des sédiments marins (Bouillon et Boschker, 2006). En ce qui concerne le prodelta du Rhône, Cathalot et al. (2010) ont évalué l'importance du recyclage, mais la dégradation biochimique de la matière organique sédimentaire n'a été considérée que de façon globale (Pastor et al., 2011b). Dans ce contexte, plusieurs questions se posent :

- Quel est le potentiel de dégradabilité et de préservation de la matière organique dans le prodelta du Rhône ?
- Quelle est l'importance des processus de transformation de la matière organique sédimentaire du prodelta en condition aérobie ?

Le troisième objectif (**Chapitre 6**) est de déterminer les constantes de dégradation des différentes fractions de la matière organique des sédiments du système deltaïque du Rhône, en considérant l'origine et la labilité des différentes composantes de cette matière.

A la suite de cette introduction générale, le manuscrit se compose d'un chapitre de présentation du site d'étude (**Chapitre 2**), d'un chapitre qui répertorie les matériels et méthodes (**Chapitre 3**), de trois chapitres de résultats (**Chapitres 4, 5 et 6**) et d'une synthèse (**Chapitre 7**).

Chapitre 2

Chapitre 2

Le Rhône, son prodelta et le plateau continental adjacent

2.1 Contexte régional

La mer Méditerranée a la particularité d'être une mer intercontinentale, située entre l'Europe, l'Afrique et l'Asie et ne communique avec l'Océan Mondial que par le détroit de Gibraltar et le Canal de Suez. Constituée de deux bassins, occidental et oriental, elle se caractérise par un régime de marée micro-tidal. L'aridité du climat méditerranéen génère une évaporation intense qui crée un déficit d'eau que ne compensent pas les apports pluviaux et fluviatiles. Les eaux méditerranéennes sont donc salées (voisines de 38 PSU). D'autre part, les eaux sont globalement oligotrophes compte tenu des faibles concentrations d'éléments nutritifs. Au nord du bassin occidental, les côtes françaises dessinent le contour du Golfe du Lion. Le golfe, qui occupe les 6500 km² du plateau continental (0 à 120 m), est sous l'influence de trois forçages majeurs : une circulation hydrodynamique générale, des vents dominants fréquents et forts, et des apports fluviatiles relativement importants (**Figure 2.1**).

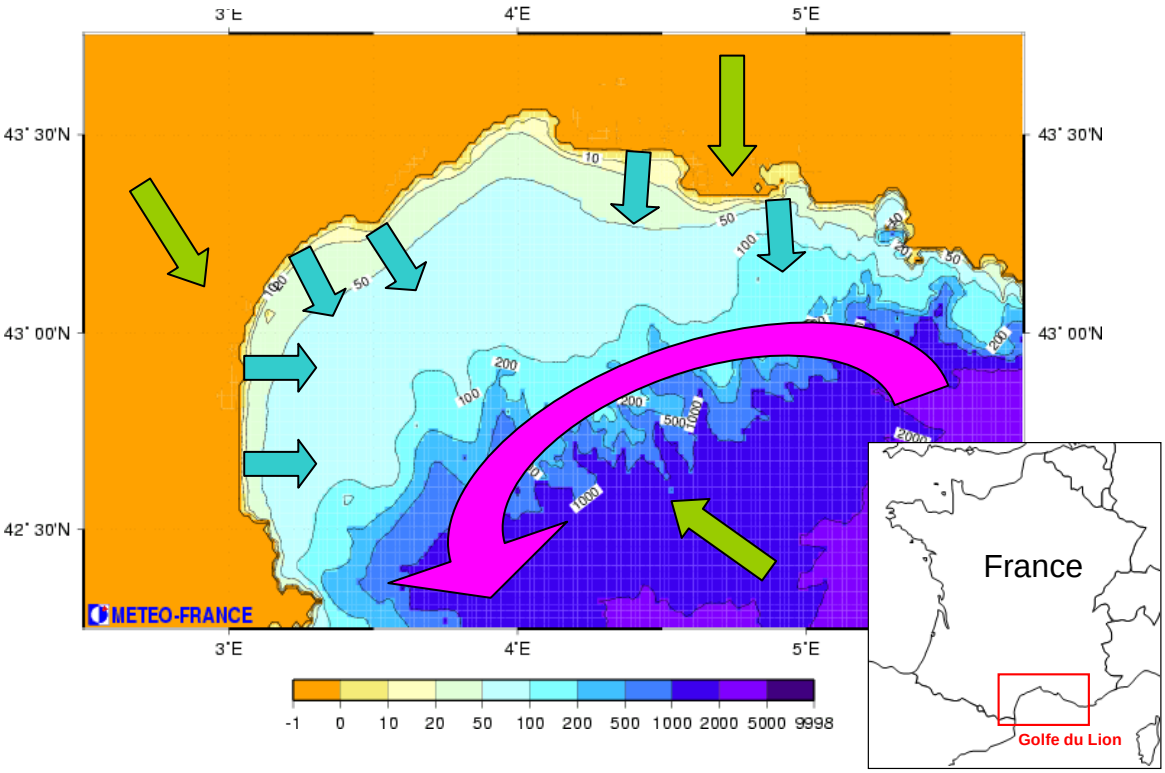


Figure 2.1 Carte morpho-bathymétrique du Golfe du Lion (Source : Météo-France). Les flèches représentent les forçages majeurs : en vert, le vent ; en bleu, les rivières ; en rose, la circulation générale (CNM).

Au Sud, les eaux du golfe sont bordées par le courant nord méditerranéen (CNM). Ce courant qui résulte de la rencontre des courants Est et Ouest Corse constitue un moteur hydrodynamique puissant pour le transfert de matière, à l'interface entre la zone littorale et le large. En l'absence de marées, ce sont les vents qui contrôlent l'hydrodynamisme local. Les vents soufflant de secteur Nord (Mistral) et Nord-Ouest (Tramontane) dominent en fréquence et en force ceux de secteur Sud. Les vents de Sud-Est à Sud-Ouest communément englobés sous la dénomination de Marin sont généralement accompagnés de pluies et forment la houle. De plus, le Golfe du Lion reçoit des quantités considérables d'eau douce et de matière charriées par le Rhône, sept fleuves régionaux l'Aude, l'Hérault, l'Orb, la Têt, le Vidourle, le Tech, l'Agly, et de nombreux fleuves intermittents. Le Rhône est le fleuve dont les apports d'eau douce et de carbone organique sont les plus importants pour la mer Méditerranée (Pettine et al., 1998; Sempéré et al., 2000; Durrieu de Madron et al., 2003) (**Table 2.1**).

Table 2.1 Surfaces des bassins versants et débits moyens mensuels des principaux fleuves qui bordent la France, le Golfe du Lion (source : Banque Hydro, 2011) et la mer Méditerranée (Ibàñez et al., 1996; Poulos et Collins, 2002; Struglia et al., 2004; Boldrin et al., 2005). NR= Non renseigné.

Pays	Mer/Océan	Fleuve	Station	Surf. (km²)	D_{am} ($m^3.s^{-1}$)
France	Méditerranée	Rhône	Beaucaire	95590	1700.0
Italie	Méditerranée	Pô	Pontelagoscuro	71000	1511.0
Egypte	Méditerranée	Nil	N.R	2800000	1200.0
France	Atlantique	Loire	saint-Nazaire	117480	921.0
France	Atlantique	Garonne	Tonneins	51500	604.0
France	Manche	Seine	Le Havre	79000	563.0
Espagne	Méditerranée	Ebre	N.R	85550	426.0
France	Atlantique	Dordogne	Bergerac	14040	274.0
France	Atlantique	Vilaine	Rieux	10100	71.7
France	Méditerranée	Hérault	Agde	2550	44.2
France	Méditerranée	Aude	Moussan	4838	43.7
France	Manche	Somme	Abbeville	5560	35.0
France	Atlantique	Charente	Vindelle	3750	30.3
France	Méditerranée	Orb	Béziers	1330	23.4
France	Méditerranée	Têt	Perpignan	1300	9.7
France	Méditerranée	Tech	Argelès-sur-Mer	729	8.9
France	Méditerranée	Agly	Estagel	903	6.0

Abréviations : Surf. = surface du bassin versant, D_{am} = débit annuel moyen.

2.2 Le Rhône

2.2.1 Un bassin versant hétérogène

Avec une longueur de 814 km, les eaux du Rhône drainent un bassin versant d'une superficie totale de 97800 km² (**Figure 2.2**). Ce fleuve se caractérise par un bassin d'une extrême hétérogénéité tant du point de vue climatique que géomorphologique. Cette hétérogénéité confère au fleuve un régime hydrologique complexe en raison des influences antagonistes ou conjuguées de nombreux affluents. A sa sortie du Lac Léman, le débit moyen du fleuve est de 340 $m^3.s^{-1}$. Avant d'atteindre Lyon, le fleuve reçoit les eaux de l'Arve et de l'Ain. L'Ain, caractérisé par un régime hydrologique de type pluvio-nival (Pont, 1997), influe essentiellement sur le débit du Rhône au printemps tandis que l'Arve dont le régime est de type nivo-glaciaire exerce généralement son influence au début de l'été. A la sortie de Lyon, la Saône dont le régime hydrologique est pluvial océanique gonfle les eaux du Rhône au printemps. Le débit du fleuve est ensuite renforcé au nord de Valence, par les eaux de l'Isère dont la composante hydrologique principale est de type nivo-glaciaire. Au sud de Valence, dans la moitié septentrionale du bassin, les régimes hydrologiques des principaux affluents sont tous caractérisés par de fortes pentes et l'influence du climat méditerranéen. Sur la rive droite, l'Eyrieux, l'Ardèche, la Cèze et le Gard qui descendent des Cévennes n'influent sur le débit du Rhône que lors de crues violentes qui se produisent généralement à la fin de l'été et en automne. Sur la rive gauche, l'influence préalpine confère à la Drôme, au Roubion et à l'Ouvèze un régime hydrologique beaucoup moins violent. Dans cette partie du bassin, la Durance se distingue par le nombre des aménagements hydroélectriques (12 barrages) et le détournement d'une partie de ses eaux pour l'irrigation des terres agricoles, ce qui atténue fortement le caractère méditerranéen de la rivière. Soixante kilomètres avant l'embouchure, le débit annuel moyen de Rhône est de 1700 $m^3.s^{-1}$ (Pont, 1997). Au sud d'Arles, le fleuve se divise en deux bras, le Petit Rhône et le Grand Rhône. Le Grand Rhône assure à lui seul plus de 80% des apports sédimentaires qui sont directement transférés dans le prodelta (i.e., partie immergée du delta). De manière générale, la géomorphologie du bassin a conduit à la réalisation de nombreux barrages hydroélectriques (Pont, 1997 en relève 67 au total). Le fleuve a également été aménagé pour la navigation et son eau est utilisée pour le refroidissement des centrales nucléaires du Bugey, de Saint-Alban, de Cruas, de Tricastin et de Marcoule et l'irrigation des cultures.

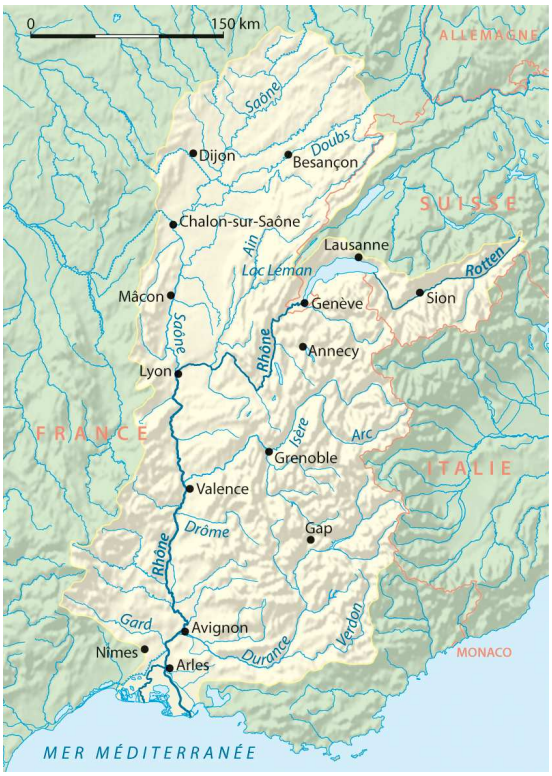


Figure 2.2 Carte du bassin versant du Rhône et ses principaux affluents.

2.2.2 Un régime hydrologique complexe

L'origine alpine (Alpes et Jura) des affluents de la rive gauche du Rhône et les influences climatiques, océanique et méditerranéenne, font que le régime hydrologique moyen du Rhône est caractérisé par des maxima printaniers et automnaux. Le nombre des affluents et la diversité de leurs régimes hydrologiques conduisent à des augmentations rapides et temporaires du débit du fleuve. On considère que le Rhône est en crue lorsque son débit dépasse les 3000 $m^3.s^{-1}$. Jacques Bethemont dans son ouvrage intitulé « Le thème de l'eau dans la vallée du Rhône » (1972) distingue, en fonction de l'origine et du déroulement, quatre types de crues (**Figure 2.3**) :

(1) les crues océaniques, appelées également crues lentes ou crues de plaine, provoquées en période hivernale par des dépressions qui cheminent de l'Ouest vers le Nord-Ouest. Ces conditions météorologiques provoquent des précipitations qui affectent la partie septentrionale du bassin rhodanien (i.e., nord de Montélimar) ;

(2) les crues cévenoles, des crues brèves liées à des pluies d'origine méditerranéenne qui affectent les Cévennes et le Vivarais. L'intensité des pluies liées à des dépressions automnales orientées SE-NO est amplifiée par la rencontre entre de l'air tiède remontant la vallée du Rhône et de l'air froid qui stationne au-dessus des Cévennes et par l'effet de relief.

Ce type de crue est le plus violent, avec des débits liquides et solides élevés (crue de type éclair).

(3) les crues méditerranéennes extensives ou étendues provoquées en automne par les grandes perturbations d'Ouest ; ces pluies affectent les deux rives méridionales du Rhône.

(4) les crues générales qui correspondent à la combinaison de crues océaniques, méditerranéennes extensives et cévenoles, les plus rares mais les plus dangereuses.

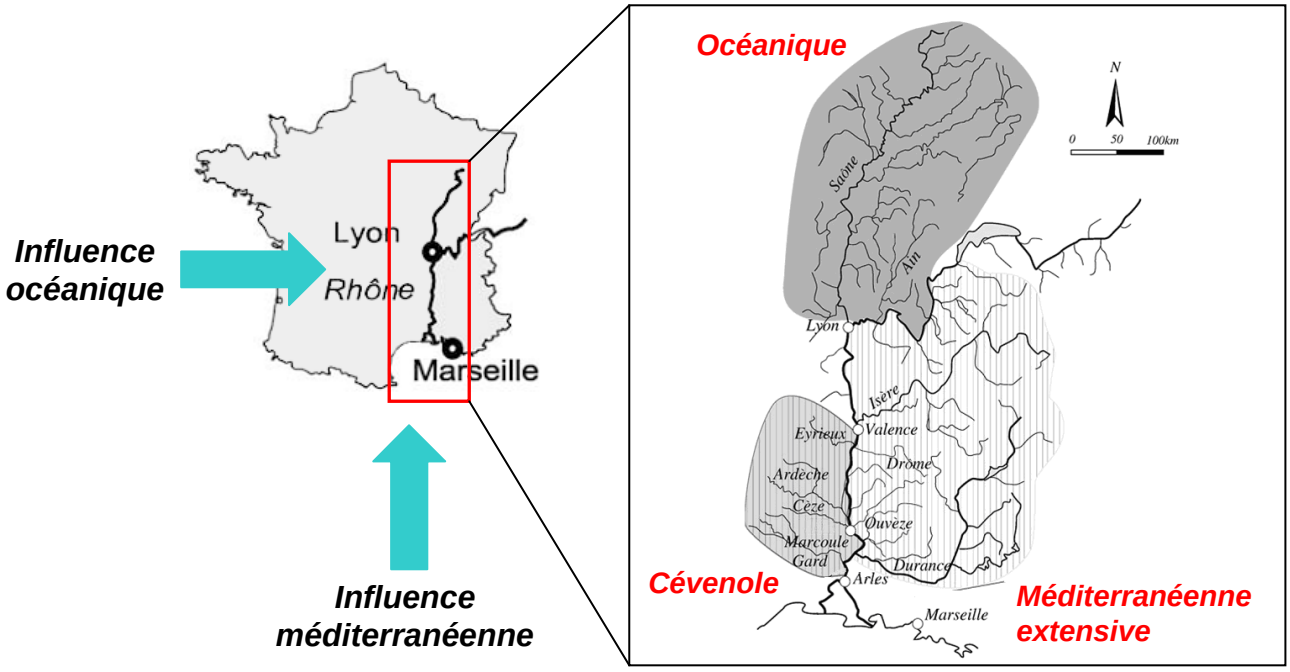


Figure 2.3 Bassin versant du Rhône et les différents types de crue (D'après Antonelli et al., 2008).

Depuis le début du 21ème siècle, plusieurs événements de crue exceptionnels se sont déjà déroulés (**Figure 2.4**). Des événements de crues automnales ont eu lieu en 2000 et 2002, avec des débits estimés entre 10000 et 9500 $m^3.s^{-1}$ respectivement. Un événement de crue majeur s'est également produit en décembre 2003 avec un débit estimé à 11500 $m^3.s^{-1}$ et il est considéré comme le plus important depuis 150 ans (Antonelli et al., 2008). Entre 2002-2004, ces événements extrêmes ont fortement contribué aux apports solides puisqu'ils peuvent représenter jusqu'à 83% de la charge solide exportée par le Rhône (Rolland et al., 2005). Pendant les années 2007 et 2008, le Rhône a éprouvé plusieurs événements de crue qui sont décrits dans le **paragraphe 3.1.1**.

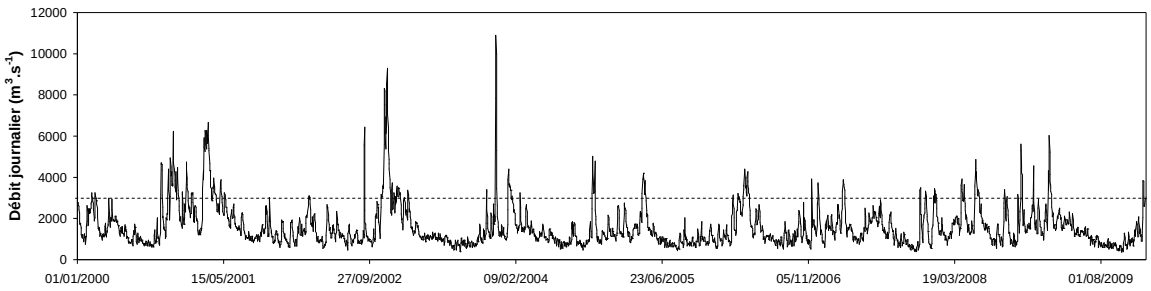


Figure 2.4 Débit journalier du Rhône au Beaucaire entre janvier 2000 et décembre 2009 (source : banque hydro). Le trait en pointillé représente le seuil de crue à 3000 $m^3.s^{-1}$.

2.3 Le delta du Rhône, son prodelta et le plateau continental adjacent

Selon la classification descriptive basée sur la dynamique fluviale (Salomon, 2009), le delta du Rhône fait partie des deltas complexes polylobés. Il s'agit en effet d'un delta ancien soumis à des houles fortes et constantes qui contraignent les alluvions à la côte ; la dérive littorale étant relativement faible, le fleuve a eu la possibilité de construire plusieurs lobes qui marquent chacun l'héritage d'un ancien tracé principal. Le système deltaïque du Rhône comporte trois zones (**Figure 2.5**):

- La plaine deltaïque qui dans le cas du Rhône équivaut à la Camargue. Cette zone est le prolongement de la plaine alluviale, une étendue de terre de très faible altitude parcourue par un réseau de chenaux ramifiés qui n'est, à l'heure actuelle, plus suffisamment alimentée par les alluvions.

- Le front du delta qui est le lieu de rencontre entre les eaux douces chargées de sédiments et les eaux salées. C'est la zone de sédimentation des sédiments les plus grossiers. La sédimentation dépend de la densité de l'eau du fleuve, de la charge et de la taille des particules transportées. Dans les deltas à « dominance de houle » (Galloway, 1975), comme celui du Rhône, les sables sont remobilisés et étalés en barres parallèles à la côte qui alimentent les plages et les cordons littoraux sableux lagunaires.

- Le prodelta qui constitue la zone la plus externe et la plus profonde du delta. Il s'y dépose des sédiments plus fins que ceux des barres d'embouchure. Les alluvions, en se déposant, constituent un lobe de 40 à 50 m d'épaisseur en forme d'éventail (Rabineau et al., 2005). Le prodelta fait progressivement place aux dépôts marins du plateau continental.

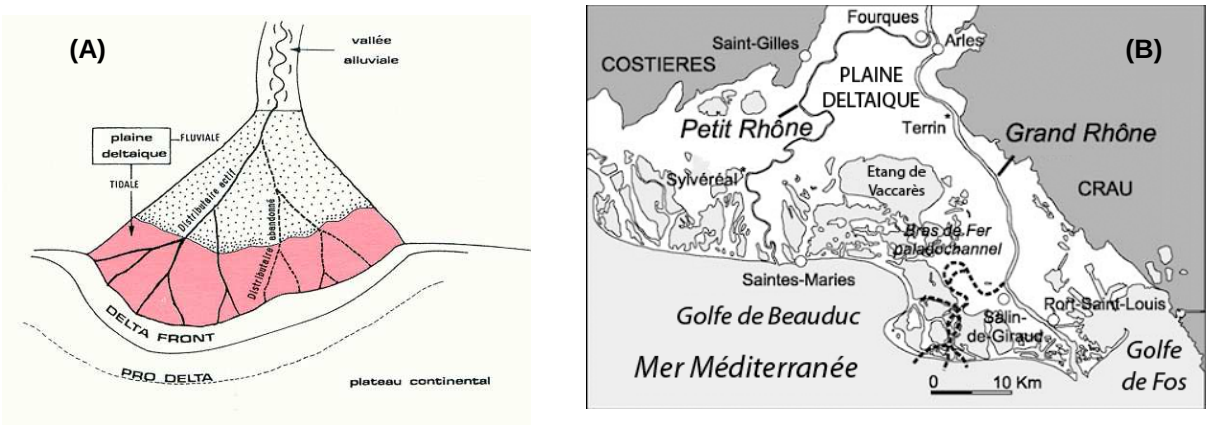


Figure 2.5 Morphologie d'un système deltaïque : **(A)** vue schématique, et **(B)** le delta du Rhône (Source: Pomerol et al., 2000; Arnaud-Fassetta, 2003).

L'endiguement du Petit et du Grand Rhône et la fixation artificielle de l'embouchure ont modifié l'alimentation du delta. Le delta du Petit Rhône est en recul tandis que les apports du Grand Rhône ne permettent plus l'avancée de son embouchure. L'essentiel des apports liquides et solides sont déversés directement dans le prodelta et sur le plateau continental adjacent. Ainsi, les taux de sédimentation sont les plus élevés à proximité à l'embouchure du Grand Rhône (Charmasson et al., 1998; Radakovitch et al., 1999; Miralles et al., 2005). Par les processus d'agrégation et de floculation, la plupart des apports particulaires du Rhône s'accumulent dans le prodelta qui s'étend depuis le trait de côte jusqu'à une profondeur de 60 m (Lansard et al., 2009). On observe un gradient d'accumulation compris entre plus de 35 $cm.an^{-1}$ au niveau du front de delta (Charmasson et al., 1998) et moins de 1 $cm.an^{-1}$ sur le plateau continental adjacent (Miralles et al., 2005). La zone du prodelta ne peut cependant pas être considérée comme une zone de stockage permanente (Marion et al., 2010a) car les sédiments de cette zone sont soumis à des processus de remaniement associés à l'hydrodynamisme local et à des événements atmosphériques (courants, crues du fleuve, tempêtes) qui opèrent un tri particulaire. On observe généralement, immédiatement après un événement de crue, une élévation de plusieurs centimètres du fond sédimentaire, élévation qui par la suite est érodée lors des tempêtes provoquées par les vents de Sud-Est.

2.4 Influence du Rhône sur le littoral

2.4.1 Rencontre des eaux du fleuve et de la mer Méditerranée

La rencontre des eaux du fleuve et de la mer conduit à une stratification multicouche. La couche de surface d'une épaisseur généralement inférieure à 1 m (Tesi et al., 2007) correspond au panache du fleuve dont la dilution dépend des conditions hydrodynamiques. La

couche sous-jacente beaucoup plus épaisse (10 m et plus) est en contact avec le fond et constitue le néphéloïde benthique qui assure le transport de matière solide vers le large (Roussiez et al., 2005). Les processus hydrodynamiques et de mélange dans le système sont caractéristiques du coin salé des estuaires de fleuves se jetant dans des mers à régime micro-tidal (Tesi et al., 2007). L'eau salée forme une structure en forme de cale (i.e., le coin) à proximité du fond sous la couche d'eau douce fluviatile. L'extension du coin salé dans le lit du fleuve dépend essentiellement du débit du fleuve. Les particules grossières (>5µm) transportées par le fleuve sont piégées au point de rencontre des masses d'eau par le phénomène de floculation. Les particules les plus fines présentent un comportement plus complexe et sont dispersées par le panache de dilution des eaux du fleuve (Thill et al., 2001).

2.4.2 Apports liquides et solides

Depuis la construction du haut barrage d'Assouan sur le Nil, le Rhône, avec un débit moyen annuel de 1700 $m^2.s^{-1}$ (Pont, 1997) est le fleuve le plus important de l'espace méditerranéen (Alliot et al., 2003). Le fleuve délivre une moyenne interannuelle de 54 milliards de m^3 d'eau douce sur la marge continentale. Cette eau est chargée de matières minérales et organiques, sous forme dissoute et particulaire. Sur la zone d'étude, les apports totaux en azote et en phosphate ont été estimés à 123 x 10^3 $T.an^{-1}$ et à 8 x 10^3 $T.an^{-1}$(Moutin et al., 1998) . L'apport en azote se fait essentiellement sous forme minérale (82%) alors que le phosphate est en grande partie apporté sous forme organique (69%) et plus précisément sous forme particulaire (53% du phosphate total). D'autre part, l'azote organique dissous et l'azote particulaire représentent une fraction équivalente (8 et 9%) du pool d'azote total. En ce qui concerne les flux de carbone, Sempéré et al. (2000) ont estimé que la majorité des apports en carbone se font sous forme de carbone inorganique dissous (82%). Le carbone organique dissous et le carbone particulaire représentent, quant à eux, 6 et 8% du carbone total.

Le Rhône transporte également des quantités importantes de sédiments et constitue la source sédimentaire essentielle du Golfe du Lion. Les estimations de débit solide en suspension sont comprises entre 2,2 et 6,2 x 10^6 $T.an^{-1}$ (Pont, 1997). Il existe en fait une très forte variabilité interannuelle, puisque sur les 40 dernières années, la valeur annuelle moyenne est encadrée selon les années par des débits solides compris entre 1,4 et 16 millions de tonnes. Les crues ont une très forte capacité de transport, puisqu'au cours de la période 1994-1995, les crues ont à elles seules assuré plus de 80% du débit solide total (Pont, 1997).

2.4.3 Panache de dilution des eaux du Rhône

Les eaux du Rhône s'écoulent en mer sous la forme d'un panache de dilution (**Figure 2.6**) dont l'importance est dépendante de l'écoulement du fleuve. En revanche, la direction du panache est influencée par le vent et la circulation générale. Plusieurs études (Estournel et al., 2001; Arnoux-Chiavassa et al., 2003) ont mis en évidence une orientation préférentielle du panache vers le Sud-Ouest sous des conditions de vent stable, mais aussi de forts vents (Arnoux-Chiavassa et al., 2003).

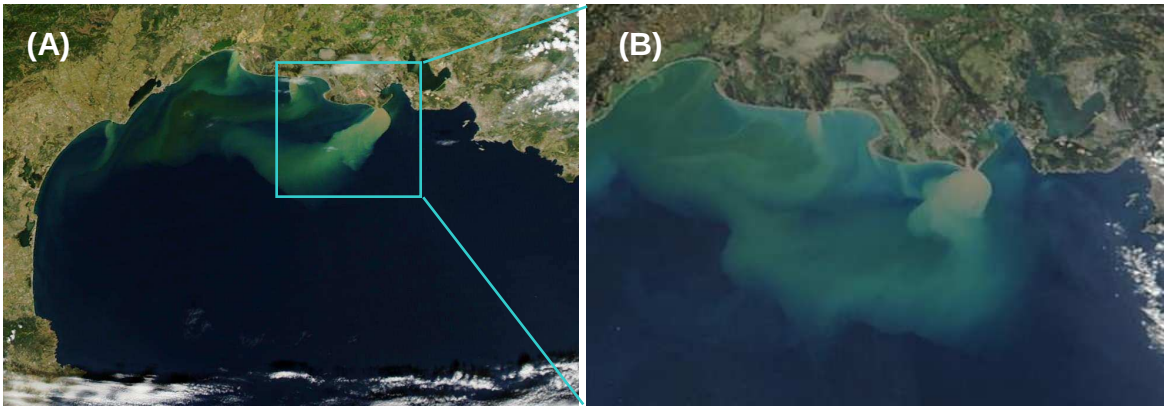


Figure 2.6 Image satellite du panache de dilution du Rhône, **(A)** vue d'ensemble du Golfe du Lion et **(B)** zoom sur le prodelta et le plateau adjacent (Source : Jacques Descloitres, MODIS Rapid Response Team, NASA/GSFC).

Les apports solides transportés par le panache de dilution sont composés de particules de tailles variables. Les particules grossières (sable) sont déposées rapidement et forment au niveau de l'embouchure une barre qui est redistribuée par la dérive littorale sur les plages adjacentes tandis que les particules fines (limons) sont transportées vers le large. Les substances dissoutes et sels nutritifs sont consommés dans la colonne d'eau par le phytoplancton marin en bordure de panache (Naudin et al., 2001) et dans les lentilles d'eau qui s'en détachent (Diaz et al., 2008). McKee et al. (2004) mentionnent que la productivité phytoplanctonique ne devient maximale que dans les régions des complexes deltaïques de faible turbidité, c'est-à-dire dans les zones où les quantités de sédiment en suspension ou resuspendus sont réduites. Dans le cas du Rhône, l'utilisation biologique des sels nutritifs et de la matière organique dissoute est étroitement liée à la dynamique de dilution du panache. A proximité de l'embouchure, le gradient de densité entre l'eau de mer et la rivière est trop marqué pour que la consommation et le recyclage des apports du fleuve se développent. Au fur et à mesure que le panache progresse vers le large, le mélange entre les eaux douces riches en éléments nutritifs et l'eau de mer se met en place et augmente. Dès qu'un équilibre entre la

densité du mélange et la tolérance des organismes marins à la dessalure est atteint, l'activité biologique (phytoplanctonique et bactérienne) se développe. La dispersion des apports particulaires d'origine fluviatile dans les sédiments de surface résulte de la principale direction de dispersion du panache du Rhône (Millot, 1990).

2.5 Activité de transformation et de transfert de la matière organique particulaire

Les processus biogéochimiques à l'embouchure du Rhône et sur le plateau adjacent sont particulièrement bien documentés (Lansard et al., 2008, 2009; Cathalot et al., 2010; Pastor et al., 2011a, 2011b). Le prodelta du Rhône se caractérise dans sa partie proximale par une intense activité de minéralisation du dépôt de matière organique (Lansard et al., 2009; Cathalot et al., 2010). Le contenu en carbone organique dans les sédiments de surface est généralement de l'ordre de 2% et décroît vers le large pour atteindre moins de 0,3% sur le bord extérieur du plateau (Lansard et al., 2009). A proximité de l'embouchure, Lansard et al. (2009) estiment que 85% du carbone organique sont d'origine terrestre. Cette proportion diminue pour ne représenter plus que 25% aux stations sous influence situées hors du prodelta. Dans le prodelta, les forts taux d'accumulation entretiennent une consommation d'oxygène élevée, ce qui suggère qu'une fraction importante de la matière organique terrestre apportée par le Rhône est effectivement reminéralisée. Les mêmes auteurs ont évalué que 60% des apports de matière organique particulaire sont enfouis (52%) ou reminéralisés (8%) dans le prodelta et que les 40 % restant sont en partie reminéralisés dans la colonne d'eau et en partie exportés sur le plateau continental. Récemment, Cathalot et al. (2010) ont confirmé les valeurs de flux d'oxygène mesurés par Lansard et ses collaborateurs, et ont montré que les variations temporelles de ces flux étaient limitées. Les taux de reminéralisation benthiques demeurent relativement stables car la relaxation du système après des apports massifs de matériel lié à une crue survient rapidement. La modélisation des processus de transformation biogéochimique dans le sédiment du prodelta (Pastor et al., 2011b) suggère que les processus de reminéralisation du carbone organique sont certainement sous-estimés par les méthodes basées sur la consommation d'oxygène et les rapports stoichiométriques de Redfield. Ils suggèrent que la réactivité de la matière organique des sédiments du prodelta est certainement liée à la relative fraîcheur d'une fraction significative de la matière organique terrestre. De plus, les flux d'oxygène et la production d'ammonium (NH_4^+) indiquent que la matière organique présente dans les sédiments est principalement minéralisée par voies anoxiques

(Pastor et al., 2011b). Une grande partie des flux d'oxygène résulte de la ré-oxydation des solutés réduits produits sous l'interface plutôt que de processus de respiration aérobie (Canfield et al., 1993). Sur le plateau continental adjacent, les taux d'accumulation décroissent de façon marquée (inférieur à 1 $cm.an^{-1}$) et la contribution de la minéralisation de la matière organique par voie aérobie augmente, l'oxygène pénètre plus profondément dans les sédiments du large (Pastor et al., 2011b).

Chapitre 3

Chapitre 3

Matériels et Méthodes

Les stations d'échantillonnage, de même que la plupart des méthodes d'analyse du sédiment, sont communes à chacun des trois grands objectifs de ma thèse. Pour ne pas réitérer une même section « matériels et méthodes » tout au long du manuscrit, j'ai choisi de présenter la stratégie d'échantillonnage, les méthodes de caractérisation de la matière organique sédimentaire ainsi que le protocole utilisé pour l'étude de la structure des communautés bactériennes dans un chapitre méthodologique. Cependant, lorsque l'un ou l'autre des objectifs nécessite le développement d'une méthodologie spécifique, cet aspect particulier est développé dans le manuscrit lorsque l'objectif considéré est abordé. Cette partie me permet donc d'introduire les campagnes d'échantillonnage et d'expliquer leur rattachement à l'un ou l'autre des objectifs spécifiques de la thèse.

3.1 Stratégie d'échantillonnage

3.1.1 Description des campagnes d'échantillonnage

L'échantillonnage s'est inscrit dans le cadre général du programme « Climate and Human-induced Alterations in Carbon Cycling at the River-SeA connection » (CHACCRA) soutenu par l'Agence nationale de Recherche (ANR), programme « Vulnérabilités: Milieux et Climat » CHACCRA (ANR-VULN-06-001-01), l'INSU (appel d'offres EC2CO projet RiOMar.fr) et le CNRS. Le programme CHACCRA est un programme pluridisciplinaire à dominantes biologique et chimique développé par le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE ; coordinateur du projet : Dr Rabouille Christophe), en partenariat avec d'autres laboratoires français, tels que le CEREGE, le CEFREM, l'IRSN, le LECOB, l'IFREMER, le BIAF, le LGE, le LA-Toulouse, et le COM/LOB (http://poc.obs-mip.fr/chaccra/presentation.htm). L'objectif du programme était d'étudier les flux de carbone et de simuler leur changement lors des modifications du climat et de l'hydrologie au débouché du Rhône et dans la zone côtière adjacente. Une part importante du projet CHACCRA visait à définir les modalités de recyclage sédimentaire lors des grandes variations saisonnières des flux du Rhône que constituent les crues hivernales.

Les échantillons de sédiment utilisés au cours de ce travail ont été prélevés à l'embouchure du Rhône et sur le plateau continental adjacent, à l'occasion de 4 campagnes

d'échantillonnage. Ces campagnes océanographiques, nommées Riomar-1, Chaccra Bent-1, Chaccra Bent-2, et Chaccra Bent-3, ont toutes été réalisées à partir du navire océanographique armé par l'Institut National des Sciences de l'Univers, Téthys II. Ces campagnes ont permis le déploiement de différents appareils océanographiques (benne van veen, niskin, profileur), ainsi que de nombreux carottages pour les études biochimique et microbienne. J'ai personnellement participé aux campagnes Chaccra Bent-2 et Bent-3. Du fait de l'imprévisibilité et de la très forte variabilité du débit du Rhône, ces campagnes se sont déroulées dans un contexte hydrologique à chaque fois différent (**Figure 3.1A**). Le sédiment dans les systèmes sous influence d'un fleuve étant un intégrateur d'événements répétés de déposition et d'érosion, il convient de restituer l'historique qui a précédé à chacune des 4 campagnes de façon à interpréter au mieux les caractéristiques biochimiques de la matière organique sédimentaire.

La Campagne Riomar-1 a été réalisée au printemps, entre le 19 et le 30 avril 2007, pendant une période de faibles débits du fleuve (débit moyen journalier : 698 $m^3.s^{-1}$) (**Figure 3.1 B**). Le dernier épisode de crue, avec des débits journaliers dépassant les 3000 $m^3.s^{-1}$, s'est produit entre le 3 et le 9 mars, soit six semaines avant la campagne Riomar-1. Au cours de cette campagne, 16 stations ont été échantillonnées.

La Campagne Chaccra Bent-1 s'est déroulée du 25 mai au 9 juin 2008 alors que le Rhône entrait en crue. Cette crue s'est révélée importante puisque le débit liquide journalier a dépassé les 4000 $m^3.s^{-1}$ et que pendant 16 jours il n'est pas descendu en dessous des 2700 $m^3.s^{-1}$ (**Figure 3.1 C**). Le volume d'eau douce déversé par le fleuve à l'embouchure était de l'ordre de 5,17 x 10^9 m^3 d'eau. Ce type d'événement est caractéristique d'une crue méditerranéenne étendue. Cette crue a résulté d'une conjonction momentanée entre des précipitations abondantes sur la chaîne alpine et des sous-sols déjà saturés en eau. Les pluies ont principalement affecté la Durance et cela a conduit à l'ouverture du barrage de Serre-Ponçon. Un mois avant la campagne, le Rhône avait connu un épisode de crue moins intense puisque les débits journaliers étaient restés au-dessous de 3500 $m^3.s^{-1}$. Au cours de cette campagne, le sédiment a été échantillonné à 14 stations.

La campagne Chaccra Bent-2 a été réalisée en hiver, entre le 30 novembre et le 10 décembre 2008, alors que le débit moyen journalier du Rhône était de 1756 $m^3.s^{-1}$ (**Figure 3.1 D**). Cette campagne s'est déroulée 3 semaines après un épisode de crue de type Cévenol. Au cours de cette campagne, 7 stations ont été échantillonnées.

La Campagne Chaccra Bent-3 s'est déroulée du 2 au 4 juin 2009 à une période où le débit moyen du Rhône était faible: 1196 $m^3.s^{-1}$ (**Figure 3.1 E**). A l'occasion de cette campagne, j'ai utilisé les sédiments récoltés sur une station.

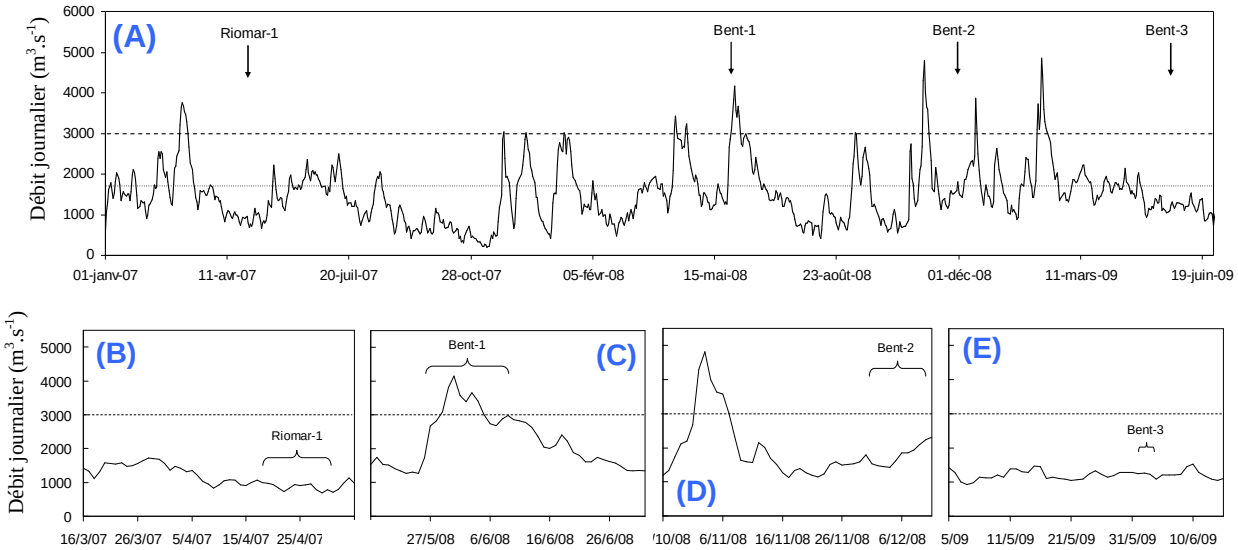


Figure 3.1 Débit journalier du Rhône de janvier 2007 à juin 2009 **(A)** et au cours des périodes d'échantillonnage Riomar-1 **(B)**, CHACCRA Bent-1 **(C)**, Bent-2 **(D)** et Bent-3 **(E)**. Les flèches indiquent la période d'échantillonnage, la ligne en pointillés le seuil de crue et en gris le débit moyen du Rhône.

3.1.2 Adéquation entre les campagnes d'échantillonnage et les objectifs de la thèse

La campagne océanographique Riomar-1 a été réalisée au cours d'une période pendant laquelle les débits du fleuve sont demeurés faibles et constants pendant une durée relativement longue. Les résultats de cette campagne ont donc été exploités afin de décrire les gradients d'origine et de qualité de la matière organique sédimentaire dans le prodelta et sur le plateau continental adjacent.

A l'inverse, les campagnes Chaccra Bent-1 et Bent-2 se sont déroulées à des périodes pendant lesquelles le débit du fleuve était plutôt élevé et fortement variable. La première campagne océanographique s'est déroulée au cours d'un événement de crue de type méditerranéen étendu, tandis que la seconde a été réalisée peu de temps après un épisode de crue de type Cévenol. Ces circonstances ont permis de déterminer dans quelles mesures les caractéristiques de la matière organique des sédiments du prodelta et du plateau adjacent

étaient influencées par des épisodes de crues de différents types : intense et long dans un cas, intense mais court dans l'autre.

Pour répondre au troisième objectif de ma thèse qui était de mettre en place une expérience de biodégradation rendant compte de la réactivité de la matière organique des sédiments du prodelta, j'ai utilisé du matériel récolté au cours de la campagne Chaccra Bent-3. Tout comme les campagnes Riomar-1 et Chaccra Bent 1, la campagne Chaccra-Bent-3 a été réalisée au cours de la période printanière. Le sédiment récolté à cette occasion a permis de suivre la dynamique de transformation de la matière organique d'origine continentale dans les sédiments du prodelta.

3.1.3 Descriptif des stations

La **figure 3.2** indique la position des 18 stations échantillonnées au cours du projet CHACCRA. La **table 3.1** indique pour chacune des stations échantillonnées dans le prodelta et sur le plateau continental adjacent les coordonnées géographiques, la profondeur, la distance à l'embouchure. Cette table indique également quelles stations ont été échantillonnées pour quelles campagnes.

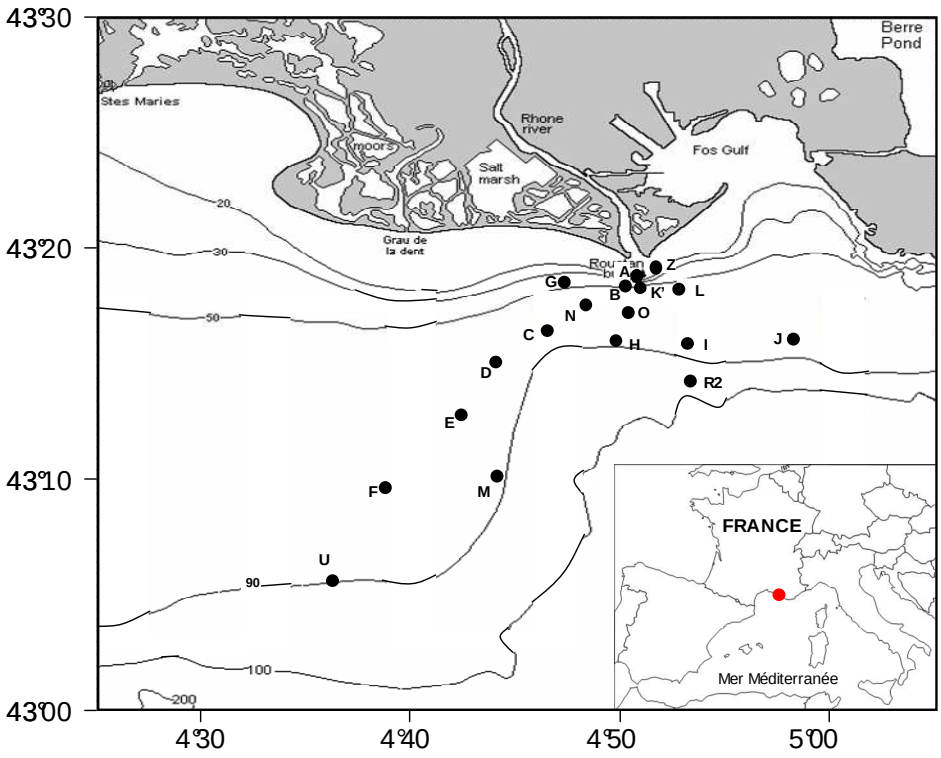


Figure 3.2 Carte du delta du Rhône et de la marge côtière adjacente incluant la localisation des stations échantillonnées pendant les missions Riomar-1, CHACCRA Bent-1, Bent-2 et Bent-3.

Les stations A, B, K', L et Z se situent dans la zone du prodelta tandis que toutes les autres stations sont situées sur le plateau continental adjacent. Les stations A, B, N, C, D, E, F et U sont distribuées le long d'un transect côte-large orienté vers le Sud-Ouest. Cette orientation correspond à la direction préférentielle du panache de dilution du Rhône (Millot, 1990). La station J se distingue des autres stations car elle est localisée dans une zone qui se trouve en dehors de l'influence du Rhône. Cette station peut donc être considérée comme une station de référence marine. L'inadéquation entre les conditions météorologiques rencontrées et le calendrier de disponibilité des moyens à la mer n'a pas permis d'échantillonner chacune des 18 stations au cours des différentes campagnes. La participation à la campagne Chaccra Bent-3, ayant pour objectif de mesurer expérimentalement la réactivité de la matière organique sédimentaire du prodelta, le sédiment n'a été échantillonné qu'à la station A.

Table 3.1 Coordonnées géographiques, profondeurs et distance à la côte des stations échantillonnées dans le prodelta du Rhône et sur le plateau continental adjacent. Localisation des stations échantillonnées pendant le programme CHACCRA.

Zone	Station	Lat. (°N)	Long. (°E)	Prof. (m)	Distance (km)	RIOMAR-1	BENT-1	BENT-2	BENT-3
Prodelta	A	43°18'752	4°51'109	25	1.9	X	X	X	X
	B	43°18'175	4°50'135	56	3.0	X	X	X	
	K'	43°18'075	4°51'467	62	3.3	X	X	X	
	L	43°18'281	4°52'795	62	4.0	X	X	X	
	Z	43°19'312	4°52'306	22	1.9		X		
Plateau adjacent	C	43°16'405	4°46'632	76	8.6	X	X	X	
	D	43°14'979	4°43'680	74	13.0	X	X	X	
	E	43°13'302	4°41'974	75	17.0	X	X		
	F	43°10'01	4°38'98	78	21.6	X			
	G	43°18'566	4°47'267	48	5.2	X			
	H	43°15'967	4°49'203	85	7.5	X	X		
	I	43°16'050	4°52'943	89	7.7	X	X		
	J	43°16'11	4°58'11	86	12.1	X	X		
	M	43°10'042	4°43'990	91	20.3	X			
	N	43°17'688	4°47'963	67	5.5	X	X	X	
	O	43°17'006	4°50'170	79	5.2	X	X		
	R2	43°14'465	4°52'921	98	10.3	X			
	U	43°05'063	4°36'039	90	33.8		X		
					Total	**16**	**14**	**7**	**1**

Abréviations : Lat. = Latitude ; Long. = Longitude ; Prof.=profondeur ; Distance = distance à l'embouchure.

3.1.4 Description de l'échantillonnage

Le sédiment a été échantillonné à l'aide d'un carottier multitubes MUC 8/100 (**Figure 3.3 A**). Ce carottier porte huit tubes de plexiglas d'un diamètre interne de 9,5 cm et d'une hauteur de 60 cm (**Figure 3.3 B**). J'ai utilisé trois carottes par station pour caractériser le sédiment et la matière organique associée. Une fois échantillonné, le sédiment de chacune des

carottes a été extrudé et j'ai considéré, pour les analyses granulométriques, biochimiques et microbiologiques, sept couches successives correspondant aux épaisseurs 0-0,5 ; 0,5-1 ; 1-2 ; 2-3 ; 3-5 ; 5-7 et 7-10 cm. Le sédiment correspondant à chacune de ces sept couches a immédiatement été congelé et conservé à -20°C.

Figure 3.3 Vue du carottier multitube MUC 8/100 **(A)** et d'une carotte de sédiment **(B)**.

Afin de mesurer expérimentalement la réactivité de la matière organique sédimentaire du prodelta, le premier centimètre de plusieurs carottes de sédiment a été poolé dans un bécher en pyrex. Les échantillons ont été placés à température *in situ* (18°C) avec de l'eau de fond oxygénée (par un bullage) jusqu'au retour au laboratoire, c'est à dire jusqu'à la mise en place de l'expérience d'incubation. Une description détaillée de l'approche expérimentale est présentée **chapitre 6**.

3.2 Approches méthodologiques

Cette section présente l'intérêt des descripteurs retenus pour caractériser les propriétés, l'origine et la qualité de la matière organique sédimentaire. Pour chaque descripteur, je détaille les protocoles d'analyse utilisés, à savoir, l'analyse granulométrique du sédiment, le dosage des pigments chlorophylliens et de leurs produits de dégradation, les dosages des acides aminés et des acides gras. Les approches méthodologiques spécifiques aux laboratoires partenaires (CEFREM-Université de Perpignan et l'Université de Géorgie-USA), à savoir le dosage du carbone organique, de l'azote et des isotopes stables sur les composés spécifiques, seront détaillées lorsque ces questions seront abordées dans le manuscrit.

3.2.1 Granulométrie

Un sédiment est un mélange de particules minérales, de matière organique et d'eau. La distribution des particules en classes de taille constitue un excellent indicateur de la dynamique sédimentaire des marges continentales sous influence des grands fleuves (Nittrouer et DeMaster, 1986; Sommerfield et Nittrouer, 1999; Allison et al., 2005). Dans ces environnements peu profonds, il est en effet possible de décrire la dynamique sédimentaire en relation avec les processus physiques que sont les crues et les tempêtes à partir de la granulométrie (Marion et al., 2010a).

Au retour de campagne, une fraction de chaque échantillon est décongelée et dispersée dans un bécher contenant 1 L d'eau. La suspension est analysée par granulométrie laser à partir d'un microgranulomètre laser Malvern® Mastersizer 2000. Lors de la mesure, le granulomètre établit une distribution volumique du sédiment en fonction de la taille des particules. Il existe une multitude de classifications granulométriques, différentes par les bornes des classes de taille des particules. La classification retenue pour exprimer la distribution des fréquences de tailles dans ce travail est celle de Wentworth et Williams (1932). Cette classification rend compte du pourcentage de particules argileuses de taille inférieure à 3,9 µm, du pourcentage de particules limoneuses de taille comprise entre 3,9 et 62,5 µm et du pourcentage de particules sableuses de taille comprise entre 62,5 µm et 2 mm. L'autre paramètre utilisé pour rendre compte de la distribution granulométrique du sédiment est le diamètre médian ou d(0,5) qui représente le diamètre maximum de 50% des particules contenues dans l'échantillon.

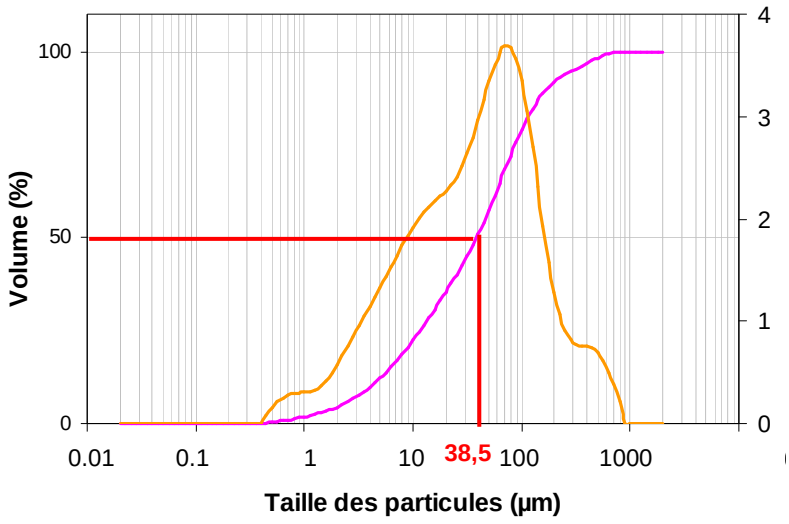


Figure 3.4. Exemple d'une distribution volumique du sédiment en fonction de la taille des particules. En orange : volume (%) pour chaque taille des particules, en rose : volume cumulé et en rouge, estimation du diamètre médian d(0,5). Un d(0,5) de 38,5µm signifie que 50 % des particules sont inférieures à 38,5µm.

3.2.2 Pigments chlorophylliens

Malgré leur faible contribution au pool de matière organique, les pigments chlorophylliens et leurs produits de dégradation (i.e., phéopigments) peuvent renseigner sur l'origine, la biomasse et l'état de fraîcheur de la matière organique d'origine végétale associée au sédiment. La chlorophylle-*a* est universellement présente chez les organismes photosynthétiques. Ce pigment est couramment utilisé pour estimer la biomasse phytoplanctonique en milieu marin. La chlorophylle-*b* se rencontre chez les Prasinophycées, les Euglénophycées, et les Chlorophycées (Jeffrey, 1976). Les chlorophylles-*c* sont spécifiques des algues brunes ou Chromophytes (Christensen, 1962). Le rapport entre les concentrations de chlorophylle-*a* et leurs produits de dégradation, les phéopigments incluant les phéophorbides et les phéophytines, renseigne sur l'état de fraîcheur de la matière organique d'origine végétale. Dans la suite du manuscrit, ce rapport est nommé indice pigmentaire (IP) et est exprimé en pourcent.

Le dosage des pigments est réalisé sur du matériel frais après extraction dans de l'acétone. Les sédiments sont tout d'abord décongelés et 100 mg sont extraits toute une nuit dans 5 ml d'acétone à 5°C et à l'obscurité. L'extraction étant optimale dans de l'acétone à 90%, la teneur en eau de chaque échantillon est déterminée préalablement et le pourcentage de la solution d'acétone utilisée est ajusté pour obtenir une concentration finale de 90%. Les extractions sont réalisées en triplicat. La fluorescence des extraits est mesurée à l'aide d'un spectrofluorimètre LS55 (Perkin Elmer Inc., Etats-Unis), selon la méthode développée par Neveux et Lantoine (1993) qui permet de quantifier dans les sédiments 4 pigments d'intérêt : chlorophylles-*a*, -*b* et -*c* et les phéopigments dérivés de la chlorophylle-*a*. Les extraits sont excités à des longueurs d'ondes comprises entre 410 à 480 nm (**Figure 3.5**). Un système de n équations à n inconnues permet de calculer, à partir des spectres d'émissions, les concentrations des pigments en tenant compte du volume d'extraction, des dilutions éventuelles et de la masse de sédiment pesée. Les concentrations de pigments sont exprimées en µg de pigments par gramme de sédiment sec ($\mu g.g^{-1}$ PS).

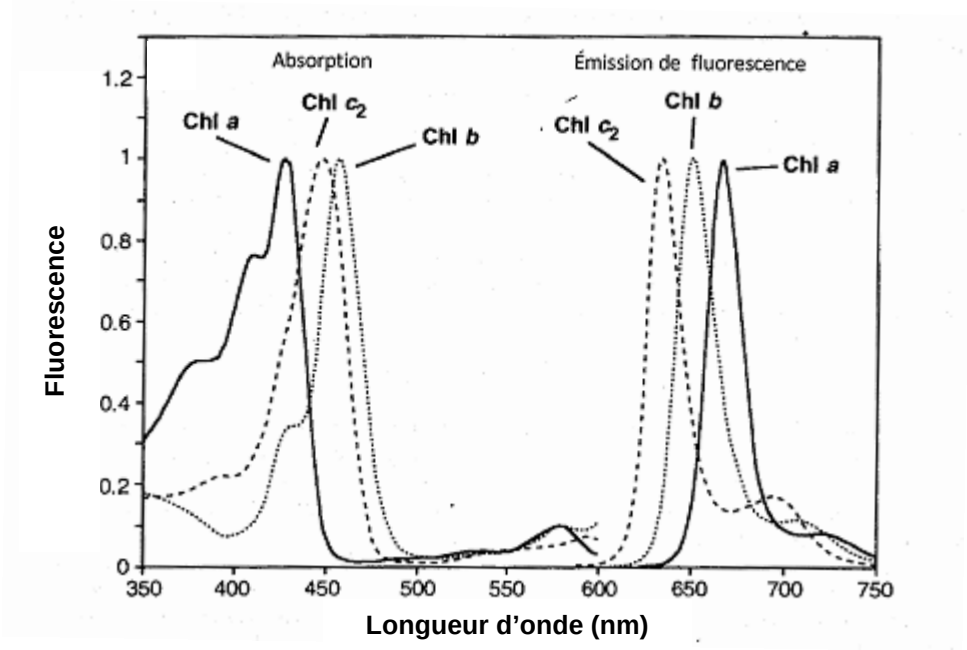


Figure 3.5. Spectre d'absorption et d'émission de fluorescence des chlorophylles-*a*, -*b*, et –*c*.

3.2.3 Acides aminés

En milieu marin, l'azote est considéré comme l'élément le plus limitant pour les producteurs primaires et la faune benthique. Dans les sédiments, l'azote se rencontre, le plus souvent, sous la forme d'acides aminés polymérisés (i.e., protéines) et de peptides (Mayer et al., 1995). L'augmentation du rapport C/N traduit de l'utilisation préférentielle de l'azote au cours du processus de dégradation de la matière organique (Niggemann, 2005). L'estimation du contenu en azote disponible pour le benthos renseigne sur la qualité nutritionnelle ou la fraîcheur de la matière organique associée au sédiment. Cependant, l'azote contenu dans les sols et les sédiments ne peut être utilisé dans son intégralité puisqu'une partie entre dans la composition des acides humiques et n'est donc plus biodisponible. Les mesures d'azote total surestiment donc la quantité d'azote réellement disponible pour les organismes vivants. Ils existent plusieurs façons de mesurer le contenu en azote d'un sédiment. L'estimation des concentrations en acides aminés constitue une bien meilleure estimation de l'azote disponible. En 1995, Lawrence Mayer et ses co-auteurs ont proposé un protocole de dosage des acides aminés biodisponibles dans les sédiments, basé sur approche dite biomimétique. Cette méthode mesure les acides aminés pouvant être libérés par une hydrolyse enzymatique et donc susceptibles d'être absorbés dans le tube digestif d'un invertébré benthique. Par ailleurs, la nourriture doit fournir des quantités suffisantes de macro et micronutriments essentiels, car les organismes hétérotrophes ne peuvent pas synthétiser *de novo* certains de ces composés. La

connaissance détaillée de la composition en acides aminés de la matière organique sédimentaire permet de mettre en évidence de potentielles carences nutritionnelles (Phillips, 1984). Il doit être pris en compte que la qualité nutritionnelle peut évoluer au cours de la dégradation de la matière organique puisque des changements de composition se produisent au cours de la diagénèse précoce (Niggemann et Schubert, 2006). L'indice de dégradation basé sur les acides aminés, proposé par Dauwe et Middelburg (1998), permet de quantifier ces changements et permet de rendre compte de l'état de dégradation de la matière organique (Dauwe et al., 1999).

Protocole d'analyse des acides aminés hydrolysables totaux (AAT)

Les acides aminés hydrolysables totaux sont extraits par hydrolyse acide de la matière organique associée aux sédiments. L'hydrolyse acide est suffisamment forte pour couper les liaisons peptidiques des protéines et permettre de libérer les acides aminés hydrolysables contenus dans la matière organique sédimentée. Environ 15 mg de sédiment lyophilisé sont pesés dans une ampoule en verre dans laquelle 500 µl d'HCl 6N et 100 µl d'homosérine (0,5 mM) sont ajoutés (**Figure 3.6**). L'homosérine, un acide aminé synthétique, est utilisée comme standard interne. Les ampoules sont ensuite scellées sous vide et placées à l'étuve pendant 24 h à 100°C.

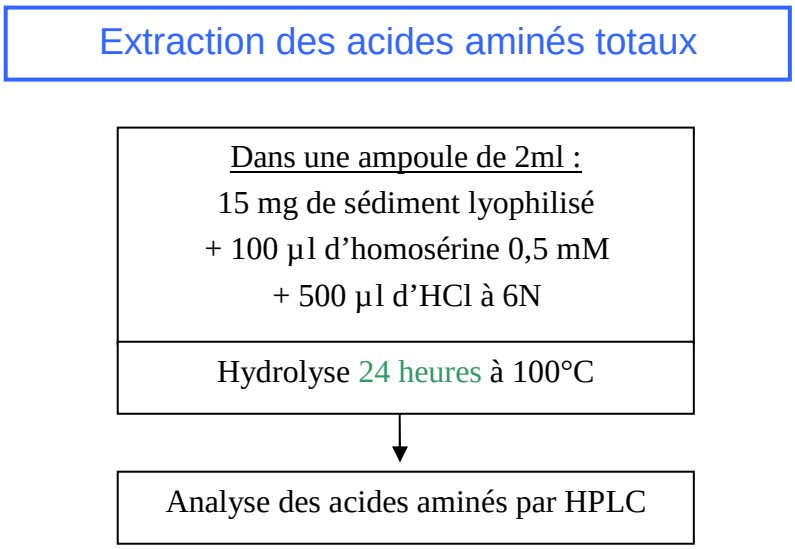


Figure 3.6 Protocole d'extraction des acides aminés totaux.

Protocole d'analyse des acides aminés enzymatiquement hydrolysables (AAD)

La **figure 3.7** présente le protocole d'extraction des acides aminés disponibles (AAD) selon Mayer et al. (1995). Le sédiment lyophilisé (~200 mg) est tout d'abord empoisonné pendant une heure à température ambiante avec 1 ml d'un mélange de pentachlorophénol (0,1 mM) et d'arséniate de sodium (0,1 M). L'empoisonnement a pour objectif d'inhiber l'activité bactérienne qui risque d'interférer avec la réaction de digestion enzymatique que l'on veut pouvoir contrôler. Le pentachlorophénol agit rapidement mais perd également rapidement son potentiel d'inhibition alors que les effets de l'arséniate de sodium se mettent en place plus lentement, mais durent plus longtemps. Une hydrolyse enzymatique des protéines est ensuite réalisée en ajoutant de la protéinase-K (1 $mg.ml^{-1}$). Cette enzyme protéolytique présente l'avantage d'être non-spécifique et non auto-hydrolysable. L'hydrolyse enzymatique est conduite pendant 6h à 37°C. Les extraits contiennent une grande variété de molécules aminées allant de monomères jusqu'à des protéines de haut poids moléculaire. L'échantillon est centrifugé (9458 $tr.min^{-1}$, 4°C, 30 min) et le surnageant est séparé du sédiment et de la matière organique non hydrolysée. L'objectif étant de quantifier les molécules de faibles poids moléculaires susceptibles d'être absorbées, à savoir des monomères et des oligomères, l'enzyme et les polypeptides composés de plus de 15 monomères sont précipités en ajoutant de l'acide trichloro-acétique (100%) à raison d'un volume de TCA pour 10 volumes d'extrait. Le mélange est ensuite centrifugé (9458 $tr.min^{-1}$, 4°C, 30 min) pour séparer les monomères et les petits oligomères des macromolécules qui ont précipité. Le surnageant contenant les mono- et oligomères est récupéré et un aliquot de 750µl est introduit dans une ampoule à sceller en verre avec 750µl d'HCl 12N et 100 µl d'homosérine 0,5 mM. Les ampoules sont scellées sous vide et placées à l'étuve à 100°C pendant 24h. Après cette étape, l'extrait ne contient plus que des monomères d'acides aminés, les petits peptides libérés lors de l'hydrolyse enzymatique ayant été hydrolysés par l'acide. Bien que la protéinase K soit non auto-hydrolysable, des « blancs enzymes » contenant uniquement l'enzyme sont réalisés selon le même protocole afin de vérifier que l'enzyme n'a pas libéré les acides aminés la composant.

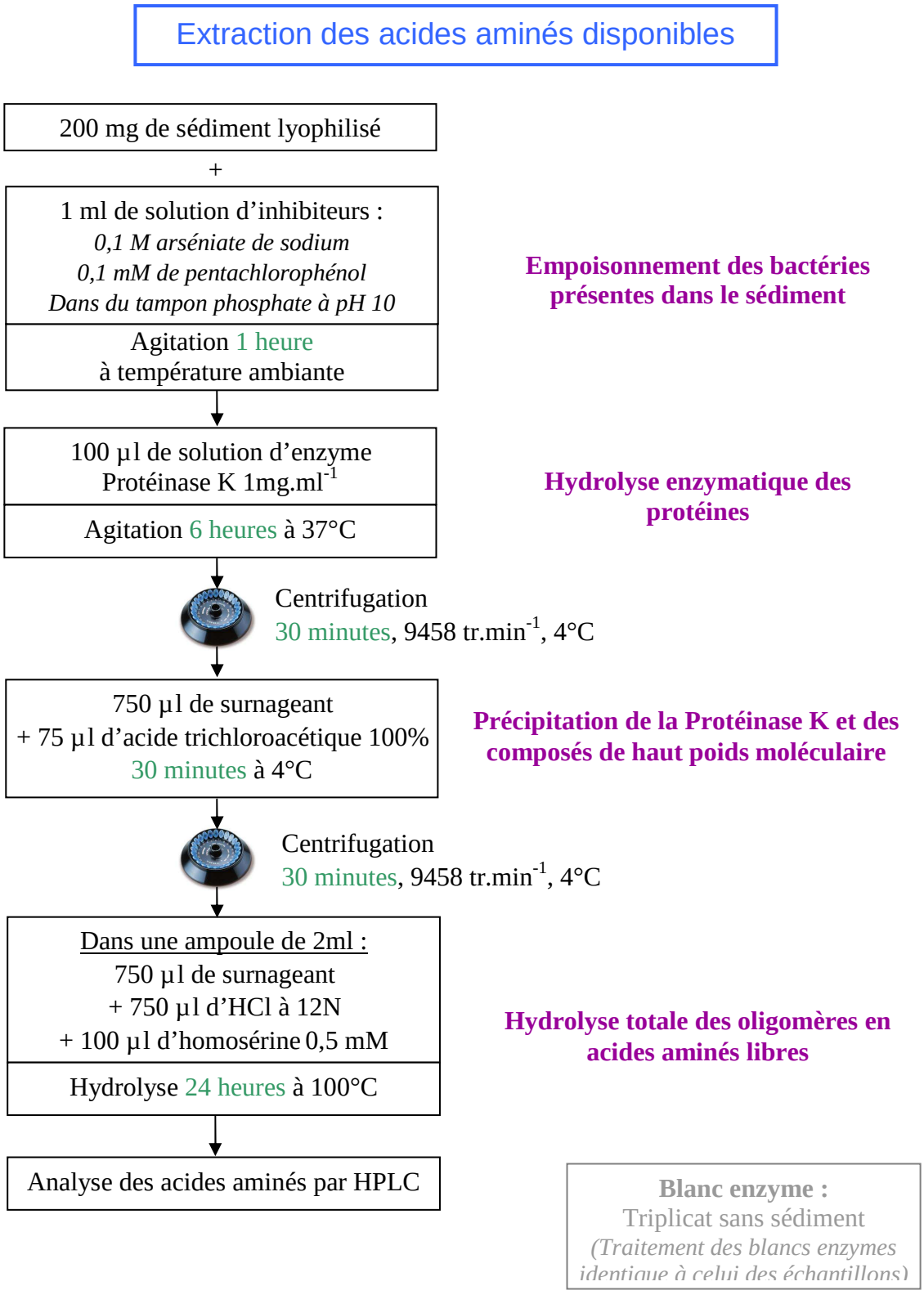


Figure 3.7 Protocole d'extraction des acides aminés disponibles selon Mayer et al. (1995).

Principe de la méthode

Les acides aminés sont séparés et quantifiés par chromatographie liquide haute pression (HPLC en anglais). Cette technique analytique permet de séparer les différents constituants d'un échantillon en fonction de leur affinité pour deux phases, toutes deux liquides : la phase stationnaire (i.e., la colonne) et la phase mobile (i.e., l'éluant).

La phase stationnaire utilisée pour l'analyse des acides aminés est constituée de molécules hydrocarbonées composées de 18 carbones greffés sur des billes de silice de 5µm de diamètre. Cette phase constitue le remplissage de la colonne principale Microsorb dynamax Varian (250 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre intérieur) et de la colonne de garde à fonction protectrice (25 mm de longueur). La phase mobile est constituée d'un mélange de deux solvants de polarités différentes. Le premier solvant est constitué de 80% de tampon acétate de sodium (50 mM à pH 6,8), de 19,6% de méthanol et de 0,4% de tétrahydrofurane (THF). Le second contient 80% de méthanol et 20% de tampon acétate de sodium. La proportion des 2 solvants varie au cours de l'analyse, formant ainsi un gradient de polarité permettant l'élution de tous les acides aminés. La technique choisie étant l'HPLC en phase inverse, les composés les plus polaires sont les premiers à éluer. Les acides aminés sont séparés en fonction de leur polarité et sont détectés en sortie de colonne par fluorescence à 450 nm en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 335 nm. Les acides aminés n'étant pas naturellement fluorescents (à l'exception du tryptophane, de la tyrosine et de la phénylalanine), ils sont transformés en dérivés aminé-iso indole fluorescents (Lindroth et Mopper, 1979) par réaction avec de l'orthophtaldialdéhyde (OPA) en milieu réducteur (β-mercaptoéthanol, **Figure 3.8**).

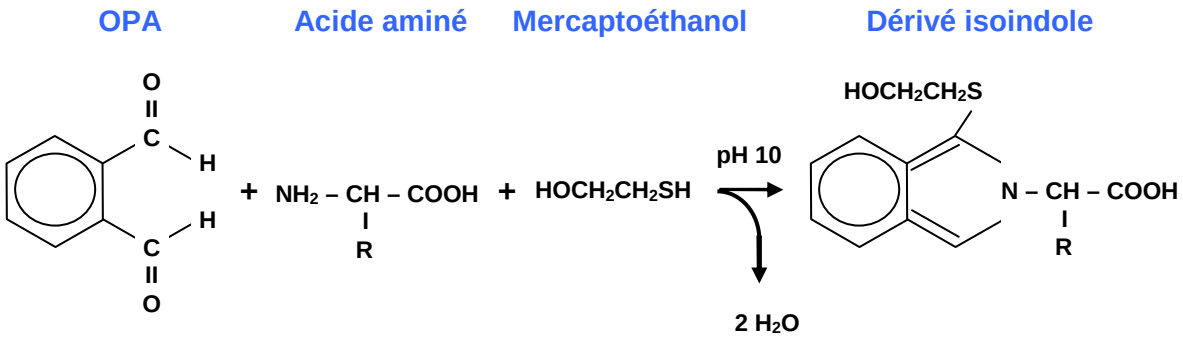


Figure 3.8 Formation des dérivés isoindoles après réaction des acides aminés avec l'OPA en présence de mercaptoéthanol.

Mode opératoire

Les extraits sont neutralisés par une solution de soude à 6 N et tamponnés avec une solution d'acide borique (0,4 mM à pH 8), afin de maintenir des conditions optimales de pH pour la réaction entre les acides aminés et l'orthophtaldialdéhyde (OPA) et pour respecter la gamme de pH dans laquelle la colonne doit être utilisée (max pH 10). Les produits de cette réaction ne sont pas stables dans le temps, l'utilisation d'un injecteur automatique est donc indispensable pour une bonne répétitivité de l'analyse. Cent microlitres d'échantillon sont prélevés auxquels sont ajoutés 10 µl d'un second standard, la S-méthyl-L-cystéine (SMC), le tout est introduit dans un pilulier de mélange contenant 400 µl d'acide borique 0,4 mM à pH 8. Cet acide aminé synthétique permet de rendre compte du bon fonctionnement de l'appareil. A ce mélange sont ajoutés 8 µl d'OPA et après 2 minutes de réaction, 100 µl sont injectés dans la colonne.

Le système chromatographique utilisé est une chaine HPLC (Gynkotek-Dionex system) couplée à un détecteur fluorimétrique (Gynkotek RF2000), piloté par le logiciel informatique Chroméléon de la Société Dionex. Les dérivés isoindoles fluorescents en traversant la cellule du détecteur fluorimétrique interceptent et modifient l'intensité du faisceau lumineux. Ces variations de tension sont transmises à un ordinateur qui transforme des données en temps de rétention et en surface de pics.

Traitement des résultats

Dans des conditions d'analyse déterminées, un composé élue toujours au même temps de rétention et les pics d'un échantillon peuvent donc être identifiés en comparant leur temps de rétention à ceux d'une solution de standards. La solution standard est composée d'un mélange de 21 acides aminés provenant d'une solution commerciale (AA-S-18, Sigma–Aldrich), à laquelle sont ajoutés la β-alanine, la taurine, l'ornithine, l'acide β-glutamique. Les acides aminés identifiés sont quantifiés à partir des courbes de calibration établies pour chacun des composés de la solution standard. La concentration molaire des acides aminés identifiés et quantifiés est convertie en concentrations pondérales exprimées par unité de poids sec ($mg.g^{-1}$ PS) ce qui permet d'obtenir la même unité que les autres descripteurs biochimiques.

Il faut signaler que le tryptophane, la cystéine, la glutamine et l'asparagine ne sont pas détectables par cette méthode ; le tryptophane étant détruit pendant l'hydrolyse acide, la

cystéine ayant un rendement de fluorescence trop faible, la glutamine et l'asparagine étant transformées en acide glutamique et acide aspartique.

Indices de digestibilité et de dégradation

AAT-C, et N%. Les pourcentages de carbone organique contenus dans les AAT et AAD ont été déduits à partir des concentrations individuelles des composés et du nombre d'atomes de carbone dans chaque composé. Les pourcentages d'azote sous forme d'acides aminés protéiques (AAT-N%) et d'acides aminés disponibles (AAD-N%) ont été déterminés de la même manière.

Rapport AAD/AAT. Le rapport des acides aminés disponibles sur les acides aminés totaux a été calculé pour chaque échantillon. Il fournit une indication sur la digestibilité de la matière organique (Grémare et al., 2003).

Indice de dégradation (DI). L'indice de dégradation (DI), basé sur les acides aminés, proposé par Dauwe et Middelburg (1998) et révisé dans Dauwe et al. (1999), a été calculé sur l'ensemble de notre jeu de données AAT. L'indice de dégradation (DI) d'un échantillon est défini par pondération et sommation des scores des contributions de chaque acide aminé sur le premier axe d'une analyse en composante principale (ACP), réalisée sur une gamme d'échantillons présentant des états de dégradation variés, allant des sources de matière organique aux sédiments.

$$\mathrm{DI} = \sum_i \left[\frac{\mathrm{var}_i - \mathrm{AVG\ var}_i}{\mathrm{STD\ var}_i} \right] * \mathrm{fac.coef}_i$$

Dans l'équation, var_i est le pourcentage molaire de l'acide aminé *i* de notre jeu de données, alors que les valeurs de AVG var_i, STD var_i et $\mathrm{fac.coef}_i$ sont données par Dauwe et al. (1999) et correspondent à la moyenne, à l'écart type et au score de l'acide aminé *i* dérivé de l'ACP. Les valeurs positives du DI indiquent un matériel frais tel que le phytoplancton (+1,5), et les valeurs négatives indiquent une matière organique qui a subi une dégradation (-2.2 pour du matériel fortement dégradé; Dauwe et Middelburg, 1998). Le DI est considéré comme un paramètre robuste puisqu'il est basé sur un grand nombre de mesures individuelles (Meckler et al., 2004) et il permet de comparer directement et quantitativement différents échantillons entre eux (Dittmar et al., 2001).

Une précaution doit être prise lorsque nous comparons nos valeurs de DI avec les données de la littérature. En effet, il n'a pas été possible d'inclure la méthionine dans le calcul des DI.

Ceci semble avoir peu d'influence puisque le DI reste inchangé lorsqu'on utilise un pourcentage molaire pour la méthionine équivalent à celui rapporté dans Dauwe et al. (1999). Cependant, un pourcentage molaire pour la méthionine de 0 % nécessiterait une soustraction de 0,161 sur les valeurs de DI rapportées dans ce manuscrit.

3.2.4 Acides gras

La matière organique se déposant dans les milieux aquatiques est constituée d'un mélange complexe de lipides, glucides, protéines et autres produits biochimiques (Meyers et Ishiwatari, 1993). Dans les environnements deltaïques, ces composés peuvent avoir une origine double, autochtone, mais aussi allochtone. En effet, les principales sources de matière organique sont issues de la production phytoplanctonique dans la zone photique et des plantes vasculaires sur les terres voisines (Meyers, 1997). Dans ce stock organique, la fraction lipidique constituant les acides gras ne représente dans les sédiments deltaïques qu'une fraction mineure, leur contribution au pool de carbone organique ne dépassant pas les 1% (Waterson et Canuel, 2008). Toutefois, l'étude des acides gras revêt un intérêt particulier puisqu'elle permet d'identifier l'origine de la matière organique lorsque des sources multiples sont impliquées (Canuel, 2001). En effet, les voies conduisant à l'insertion des doubles liaisons varient entre les plantes et les organismes. Ainsi, certains composés lipidiques peuvent constituer des marqueurs biochimiques qui permettent de rattacher le matériel organique à son origine. D'autre part, les acides gras essentiels permettent de rendre compte de la qualité du matériel organique car ce sont des composés hautement labiles, et indispensables à la faune benthique.

Extraction des acides gras et transméthylation acide directe. Les acides gras (AG) sont extraits et méthylés par la procédure de transméthylation directe, dite du « One step », établie au laboratoire par A. Pruski et G. Vétion, d'après les travaux de Lewis et al. (2000) et Indarti et al. (2005) et les recommandations de Christie (2003). Cette méthode permet en une seule étape de libérer les acides gras, de les estérifier et de les méthyler en esters méthyliques d'acides gras (EMAG) (**Figure 3.9**). Trois grammes de sédiment lyophilisé sont traités avec une solution monophasique (méthanol : acide sulfurique : chloroforme (1,7 : 0,3 : 2, v/v/v)) en présence d'un antioxydant, le butylhydroxytoluène (50 $mg.ml^{-1}$ de BHT; Christie, 2003). Cette procédure permet dans un premier temps d'extraire les lipides et de libérer les acides gras qui seront transformés en milieu acide en esters méthyliques d'acides gras par combinaison d'un acide carboxylique (acide gras) avec un alcool (méthanol).

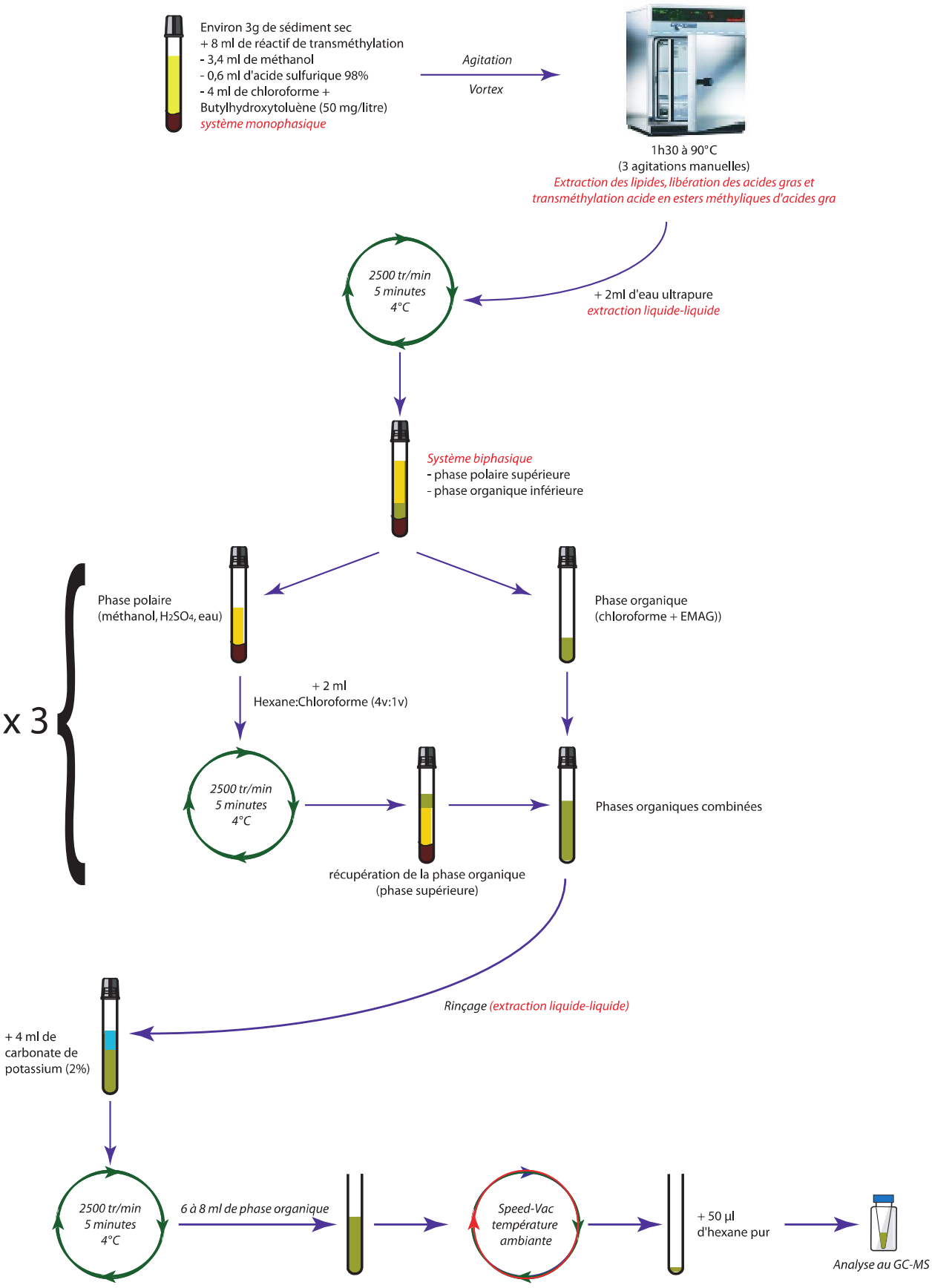
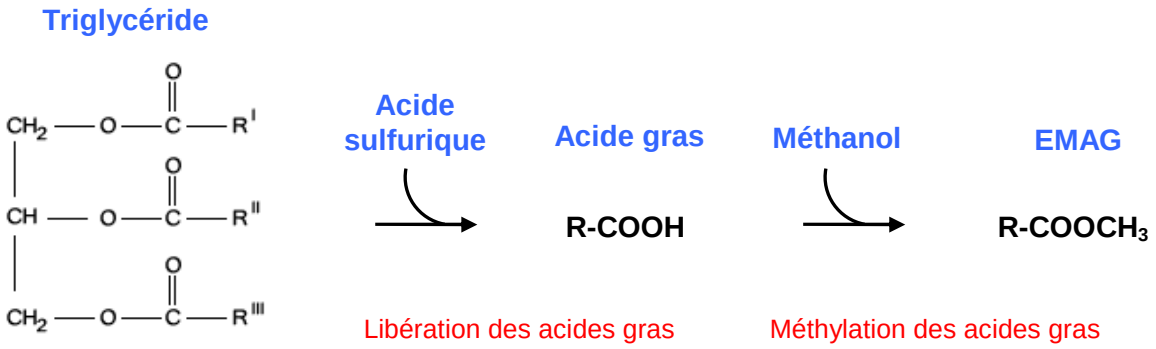


Figure 3.9 Extraction des lipides, transméthylation acide directe des acides gras en esters méthyliques d'acides gras.

La procédure de libération des acides gras et leur transméthylation acide directe est illustrée ci-dessous en prenant l'exemple d'un triglycéride :



Cette méthylation rend les acides gras volatils, condition essentielle à leur analyse par chromatographie en phase gazeuse. Un standard interne (acide nonadécanoïque, $C_{19:0}$) a été ajouté aux fioles d'extraction pour prendre en compte la perte en EMAG ou les erreurs potentielles pendant la procédure d'extraction (pipetage, évaporation) et estimer le rendement d'extraction. L'ajout de 2ml d'eau ultra pure permet la formation de deux phases : une phase inorganique composée du méthanol, de l'eau et de l'acide sulfurique et une phase organique contenant le chloroforme et les EMAG. La phase organique est récupérée par trois rinçages successifs de la phase aqueuse, puis rincée avec une solution de carbonate de potassium (2%). Cette étape permet d'éliminer des substances organiques telles que les protéines qui pourraient être encore présentes dans la phase organique. Une aliquote de cette phase (8 ml environ) est évaporée à l'aide d'un speed-vac (centrifugation sous vide et à température ambiante) afin de concentrer les EMAG qui seront repris dans de l'hexane pur.

Séparation et détection des EMAG par GC-MS.

Les acides gras dérivés en esters méthyliques sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC, Varian 3900) couplée à un spectromètre de masse à trappe ionique (MS, Saturn 2100T). La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation physico-chimique qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Les composés du mélange se sépareront entre deux phases : la phase mobile, appelée gaz vecteur, et la phase stationnaire contenue dans la colonne.

La phase stationnaire est constituée d'une très fine couche de silice sur laquelle sont greffés des groupements éthylène glycol. Cette phase constitue le remplissage de la colonne capillaire « facteur four VF-MAX » en silice fondue (30 m × 0,25 mm ID, 0,25 µm d'épaisseur) de Varian utilisée pour la séparation des EMAG. Avant de rentrer dans la

colonne, l'échantillon est vaporisé dans la chambre de l'injecteur, portée à haute température (260°C). Les différents composés chimiques le constituant sont séparés en fonction de leur affinité pour la phase stationnaire. Ainsi, moins les molécules auront d'affinité avec la phase stationnaire, plus elles seront entraînées par le gaz vecteur (hélium) et plus le temps de rétention sera faible. La colonne est chauffée selon un gradient de température, afin d'assurer la bonne séparation de l'ensemble des acides gras selon leur affinité pour la phase stationnaire.

Le spectromètre de masse permet de détecter et d'identifier les composés. La fragmentation d'une molécule dans la trappe ionique et dans les conditions précises d'impact électronique est en étroite relation avec sa structure. Une molécule donnée donnera toujours le même spectre de masse et est caractérisée par un ion majoritaire et un cortège d'ions qui lui sont spécifiques. Ainsi grâce à des banques de spectres et une recherche automatisée, on peut identifier une molécule inconnue grâce à son spectre de masse.

Traitement des chromatogrammes : identification et quantification des AG.

L'identification des EMAG peut se faire par comparaison avec des mélanges standards de composition connue (Le Qualmix Fish Synthetic de la société Interchim, France ; le Supelco 37, les PUFA n°1 et n°3 de la société Supelco, France), à leur temps de rétention et de leur spectre de masse. La quantification se fera, quant à elle, à l'aide d'un mélange standard (Supelco 37) auquel sont ajoutés le standard interne ($C_{19:0}$), le $C_{26:0}$, le $C_{28:0}$ et le $C_{30:0}$ dont la concentration de chacun des composés est connue.

Les résultats d'une analyse peuvent être exprimés soit en pourcentage de surface soit en concentrations. Qualitativement, la contribution de chaque acide gras a été déterminée sur la base du chromatogramme intégré reconstruit, et exprimée en pourcentage de surface du composé spécifique par rapport à la surface totale des pics (% d'acides gras totaux). Pour chaque composé identifié, la surface du pic correspond à la somme des surfaces de chacun des ions formés lors de l'ionisation électronique.

La méthode quantitative permet, quant à elle, d'exprimer les résultats en concentrations. Contrairement au pourcentage de surface, cette méthode utilise uniquement l'intégration du pic de l'ion majoritaire du composé recherché. L'utilisation d'un standard quantitatif permet de produire des courbes d'étalonnage pour 41 EMAG différents en traçant la surface du pic de l'ion quantifié en fonction de la concentration en EMAG. Les concentrations en acides gras dans les sédiments ont été calculées en utilisant ces courbes d'étalonnage, corrigées avec le standard interne ($C_{19:0}$), et exprimées en concentration

pondérale par unité de poids sec (mg.g^{-1} PS). Connaissant la concentration théorique de $C_{19:0}$ et celle retrouvée dans la fraction après calcul, il est possible d'appliquer un facteur de correction à chacune des concentrations des acides gras.

La formule suivante est utilisée pour les calculs :

$$\frac{[AG]}{m} \times V_h \times \frac{V_t}{V_e} \times \frac{SI_{th}}{SI_{cal}}$$

Avec :

[AG]	quantité d'acide gras calculée à partir de la courbe de calibration (ng.µl^{-1})
m	poids de l'échantillon pesé (mg de PS)
V_h	volume d'hexane utilisé pour reprendre les acides gras à l'issue de la dernière évaporation de la réaction de transméthylation (100 µl)
Vt	volume total de phase organique récupérée lors de la transméthylation (10 ml)
V_e	volume de phase organique évaporée après la transméthylation (X ml)
SI_{th}	quantité théorique de $_{C19:0}$ introduite en début d'extraction (X ng)
SI_{cal}	quantité de $C_{19:0}$ calculée après intégration (X ng)

3.2.5 Structure des communautés bactériennes

Comme nous l'avons vu en **introduction**, les bactéries jouent un rôle crucial dans la décomposition et la minéralisation de la matière organique sédimentaire. Dans les environnements deltaïques, la présence de gradients abiotiques et biotiques influence l'architecture du compartiment bactérien (Urakawa et al., 2000; Inagaki et al., 2002; Bowman et McCuaig, 2003; Luna et al., 2004; Manini et al., 2004; Freitag et al., 2006; Bernhard et al., 2007; Hewson et al., 2007). L'étude des changements de la structure des communautés bactériennes associés aux apports de matière organique est donc un paramètre important pour la compréhension des processus se déroulant dans les sédiments.

Extraction d'ADN. Le kit « UltraClean Soil DNA Isolation » a été utilisé pour procéder à l'extraction de l'ADN présent dans les sédiments récoltés. Pour maximiser la lyse cellulaire, 3 agitations au broyeur à billes de 45 sec à 30 tr/min, suivies de 3 chocs thermiques (15 sec dans l'azote liquide et 1 min à 95°C), ont été ajoutées. De plus, les échantillons ont été incubés 45 min à 55°C en présence de protéinase K. L'ADN des différents sédiments a été extrait à partir de 250 mg de sédiment lyophilisé environ. La concentration et la qualité de l'ADN sont contrôlées par électrophorèse en gel d'agarose à 1% contenant du bromure d'éthidium (BET).

Amplification de l'ADN 16S par PCR. Une réaction en chaîne par polymérase (PCR) a été réalisée afin d'amplifier la région hypervariable V3 du gène de l'ADN ribosomique 16S, qui mesure 1500 paires de bases (pb). Cette région présente à la fois suffisamment des zones conservées chez toutes les espèces bactériennes mais aussi des zones différentes d'une espèce à l'autre pour permettre de discriminer les espèces entre elles. L'ADN ribosomique 16S a été amplifié à partir de l'ADN extrait en utilisant l'amorce W49 (5'-ACG-CTC-CAG-ACT-CCT-ACG-GG-3'; Lee et al., 1996) et l'amorce fluorescente TET-W34 (5'-TTA-CCG-CGG-CTG-CTG-GCA-C-3'; Delbès et al., 1998) (Eurogentec). Pour chaque échantillon, un mélange de 25µL est constitué avec 50µM de chaque amorce, 1X de tampon de réaction pour l'enzyme Pfu, 20mM de dNTPs, 1.0 U de Pfu DNA polymerase (Promega) et 0.1 µg d'ADN extrait. L'amplification PCR est réalisée avec un thermocycleur Robocycler (Stratagene) avec le programme suivant : dénaturation initale à 94°C pendant 2 min suivie de 25 cycles comprenant une dénaturation à 94°C pendant 30s, une hybridation à 61°C pendant 30s, une extension à 72°C pendant 30s, et une étape d'élongation finale à 72°C pendant 10min. En parallèle, des témoins négatifs (sans ADN) ont été réalisés pour s'assurer qu'aucune contamination n'ait eu lieu pendant la réaction. La taille (environ 200 pb) et la quantité de produit PCR sont visualisées par gel d'électrophorèse à 2% avec un marqueur de taille (Low DNA Mass Ladder, GIBCO, BRL).

Empreinte moléculaire CE-SSCP. La technique utilisée pour étudier la structure des communautés bactériennes est une technique d'empreinte moléculaire qui utilise l'électrophorèse capillaire pour distinguer le polymorphisme de conformation des simples brins (en l'anglais *capillary electrophoresis-single strand conformation polymorphism* ou CE-SSCP). Cette approche « d'empreinte moléculaire » permet d'avoir rapidement une image représentative de l'ensemble de la communauté. Les espèces représentant plus de 1,5% de la population étudiée peuvent être mises en évidence par la CE-SSCP (Lee et al., 1996). Ainsi, la CE-SSCP présente l'avantage de résoudre une information complexe, d'être une technique facile à mettre en œuvre et d'être appuyée par des analyses statistiques robustes des modifications de structure des communautés. Elles sont également moins chères que les approches fastidieuses de clonage et séquençage ou que les nouvelles approches de pyroséquençage et sont donc encore très utilisées pour comparer la structure des communautés microbiennes lorsque le nombre d'échantillons à analyser est élevé.

Les fragments amplifiés par PCR mesurent 200 pb, c'est la taille optimale des fragments pour l'analyse en CE-SSCP. La technique de CE-SSCP s'applique à l'analyse des

conformations en simple brin de fragments d'ADN amplifiés. Pour cela, les produits PCR sont dénaturés par chauffage à 94°C pendant 10 min puis rapidement refroidis pour éviter la renaturation. La conformation des ADN simple brin est maintenue par la présence de formamide (Applera) dans le mélange réactionnel. Un standard de taille interne, le GeneScan-400 Rox (Applied Biosystems), permet d'éviter le problème généralement rencontré par des électrophorèses classiques sur gel (DGGE, SSCP sur gel) puisqu'il permet de comparer entre eux un nombre théoriquement infini d'échantillons. L'ADN est injecté électriquement (12kV) dans un tube capillaire (47 cm x 50 µm) contenant un gel polymère d'acrylamide à 5.6% (GeneScan). En fin d'électrophorèse, des produits PCR simple brin contenant l'amorce fluorescente (TET-W34) sont détectés par un laser à une longueur d'onde de 537 nm. Les ADN des différentes espèces contenues dans un échantillon sont séparés selon leurs conformations secondaires, à partir de la structure tridimensionnelle des simples brins qui dépend de leurs séquences génétiques. Cette séparation permet d'obtenir un profil de la diversité génétique de l'échantillon sous forme d'une succession de pics plus ou moins importants. Chaque pic pouvant contenir plusieurs espèces, on parle de ribotype. Les données de cette analyse sont collectées par le logiciel ABI Prism 310 collection software (Applied Biosystems) et traitées par le logiciel GeneScan analysis (Applied Biosystems) qui permet à la fois d'aligner les profils de pics des échantillons entre eux par le marqueur de taille GeneScan-400 Rox et aussi de déterminer la surface relative de chaque pic.

Traitement des profils CE-SSCP. L'analyse des électrophorégrammes est effectuée en utilisant le logiciel SAFUM (Zemb et al., 2007). La migration des pics de chaque électrophorégramme est tout d'abord normalisée en utilisant le standard interne GeneScan-400 Rox (Applied Biosystems) qui co-migre avec chaque échantillon. La surface totale des profils est normalisée de sorte que l'abondance relative de chaque pic puisse être comparée entre les profils. Les profils sont alors découpés en 1000 portions selon l'axe des abscisses et l'intensité des 1000 portions est reportée dans un fichier excel (Microsoft). L'analyse multivariée des profils est réalisée par le logiciel Primer (version 5.2.9), à partir d'une matrice reposant sur le coefficient de similarité de Bray-Curtis tenant compte du temps de rétention et de la surface de chacune des 1000 portions de profil entre échantillons. L'ordination des échantillons est effectuée selon la méthode de groupement UPGMA (Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean).

Chapitre 4

Chapitre 4

Distribution et caractéristiques de la matière organique dans les sédiments superficiels du prodelta du Rhône et du plateau adjacent

4.1 Contexte de l'étude

Comme nous l'avons vu précédemment, les apports sédimentaires du Rhône sur le littoral méditerranéen sont à l'origine de la formation d'un système deltaïque dominé par l'action des vagues. Les apports continentaux se déposent initialement dans la zone de proche embouchure, puis sont redistribués le long du delta par les tempêtes et les courants côtiers (Galloway et Hobday, 1983; Bhattacharya et Giosan, 2003). Le système Rhodanien se caractérise, au regard des autres marges continentales sous la dominance d'un fleuve, par des taux d'accumulation particulièrement élevés (Cf **chapitre 2**, Marion, 2010) et un faible export des apports telluriques du prodelta vers le plateau continental. La question du devenir du carbone organique terrestre dans le prodelta soulève donc l'intérêt de la communauté scientifique depuis des décennies. Les études réalisées concernent notamment l'importance du piégeage du carbone organique dans les sédiments (Durrieu de Madron et al., 2000; Cathalot, 2009), l'intensité de sa reminéralisation (Lansard et al., 2008, 2009; Cathalot et al., 2010), et son utilisation par les organismes benthiques (Salen-Picard et al., 2003; Darnaude et al., 2004; Hermand et al., 2008; Goineau et al., 2011b). Mon objectif est de compléter ces études en développant une approche analytique qui permettra de relier l'origine des apports de matière organique (terrestre versus marine), leur labilité et leur potentiel nutritionnel pour le compartiment benthique. L'utilisation de marqueurs biochimiques permettant d'estimer l'état de dégradation et la qualité de la matière organique soulèvera un verrou actuel important pour les modèles de fonctionnement du compartiment benthique, à savoir définir la fraction de matière organique susceptible d'être reminéralisée et incorporée dans le réseau trophique. Dans le chapitre qui suit, je m'attacherai à décrire les gradients d'origine et de qualité de la matière organique sédimentaire à l'embouchure du Rhône. Pour répondre à cet objectif, je vous présenterai les résultats obtenus sur des sédiments récoltés dans le prodelta et son plateau adjacent proche pendant une période de faible régime hydrologique. Ces résultats font également l'objet d'une publication dans la revue *Biogeosciences discussion* et permettent de

réaliser une cartographie spatiale de la distribution et de la labilité de la matière organique terrigène pour une situation qui sera qualifiée de « situation de référence ».

4.2 Approche méthodologique

L'échantillonnage des sédiments a été réalisé du 19 au 30 avril 2007 pendant une période de faible régime hydrologique du Rhône (campagne RIOMAR). Des carottes de sédiment ont été récoltées au niveau de 17 stations réparties dans la zone du prodelta et du plateau adjacent. Ces stations sont situées à une distance de l'embouchure du Rhône comprise entre 1,9 et 21,6 km. Afin d'étudier l'influence du panache de dilution rhodanien sur les caractéristiques des sédiments, nous avons défini un transect côte-large comprenant 6 stations (A, B, N, C, E, F) et orienté vers le Sud-Ouest (axe préférentiel de dispersion du panache). Une station située à l'est en dehors de l'influence du Rhône a également été définie comme station marine de référence (station J).

Pour chaque station, trois carottes ont été découpées en 7 couches horizontales jusqu'à une profondeur de 10 cm. Je ne présenterai dans ce chapitre que les résultats obtenus pour les sédiments de surface (couche 0-0,5 cm). Les caractéristiques du sédiment et de la matière organique ont été déterminées au LECOB à l'aide des descripteurs décrits au chapitre 3 (granulométrie, pigments chlorophylliens, acides aminés totaux et disponibles, acides gras). Des analyses complémentaires ont été réalisées sur les mêmes échantillons dans d'autres laboratoires. Je présenterai dans ce chapitre les résultats des dosages élémentaires (C_{org}, N_{tot}) et des analyses isotopiques réalisées sur les acides gras. Les protocoles utilisés sont brièvement détaillés ci-dessous.

Les dosages du carbone organique (C_{org}) et de l'azote total (N_{tot}) ont été réalisés au CEFREM (Centre de Formation et de Recherche sur les Environnements Méditerranéens, Université de Perpignan Via Domitia). Les échantillons lyophilisés ont été homogénéisés et pesés précisément afin d'être analysés avec un analyseur automatique LECO 2000 CHN. Les teneurs en carbone organique ont été mesurées après décarbonatation par acidification des échantillons avec de l'HCl 2N pendant une nuit à 50 °C (Cauwet et al., 1990). La gamme de précision pour les mesures de carbone organique et d'azote total est d'environ 2 %. Ces résultats ont été mis à ma disposition par Roselyne Buscail.

La signature isotopique de 14 acides gras a été déterminée en collaboration avec le Dr Ming-Yi Sun de l'Université de Géorgie (USA). L'analyse isotopique des composés spécifiques (AICS) permet d'identifier les signatures du carbone ($\delta^{13}C$) au niveau de

molécules isolées et de tracer leur origine dans l'écosystème. Dans le cadre de mon étude, travailler à l'échelle moléculaire est la seule approche pouvant permettre de répondre à la question de l'origine des composés labiles présents dans les sédiments. Des extraits contenant les acides gras ont été préparés au LECOB selon le protocole défini pour l'analyse des acides gras en GC-MS (**Chapitre 3**) et envoyés au Dr Sun. Les acides gras ont été analysés par chromatographie gazeuse-combustion-spectrométrie de masse isotopique (GC-C-IRMS en anglais). Pour cela, ils ont été séparés à l'aide d'un chromatographe gazeux de la série Agilent 6890 muni d'une colonne DB-5 de J&W Scientific (30m de longueur * 0,25mm de diamètre ; apolaire). Le rapport C^{13}/C^{12} a été déterminé à l'aide d'un spectromètre de masse isotopique (série Thermo de DELTA plus) à partir du CO_2 formé après combustion des acides gras.

Des traitements statistiques, des interpolations ainsi que des analyses multivariées ont été appliqués au jeu de données. Des matrices de similarité ont été réalisées sous le logiciel XLSTAT® afin de mettre en évidence des corrélations significatives entre les paramètres. Ensuite, des cartographies en 2D ont été effectuées de manière à avoir une distribution spatiale des différents descripteurs dans les sédiments de surface de la zone d'étude à l'aide du logiciel SURFER®. Enfin, une analyse en composantes principales a été réalisée afin de rechercher les relations potentielles entre les quantités de matériel apporté par le Rhône, la distribution des différentes sources organiques et la labilité des sédiments de surface, sous le logiciel R.

4.3 Résultats

4.3.1 Débit du fleuve et conditions environnementales

L'hiver 2007 a été caractérisé par une faible pluviométrie, ce qui s'est traduit par des débits du Rhône généralement faibles (cf **Chapitre 3**, **Figure 3.1**). Une crue de faible intensité a cependant eu lieu entre les 3 et 9 mars, avec des débits journaliers dépassant les 3000 $m^3.s^{-1}$. Selon Marion (2010), cet événement s'est traduit par un dépôt d'alluvions d'approximativement 4 cm à l'embouchure. Un régime hydrologique d'étiage s'est ensuite maintenu pendant tout le printemps, avec un débit moyen au cours de la période d'échantillonnage proche de 880 $m^3.s^{-1}$, ce qui est faible pour le Rhône dont le débit annuel moyen est de 1700 $m^3.s^{-1}$ (Pont, 1997).

A l'interface eau-sédiment, l'eau de fond était oxygénée sur toute la zone d'étude (valeur moyenne = 244,8 µmol/l). La pénétration de l'oxygène dans les sédiments augmentait

avec la distance à l'embouchure (Cathalot et al., 2010). A l'exception de la station A, les sédiments de surface (couche 0-0,5cm) présentaient des conditions oxiques.

4.3.2 Répartition spatiale des propriétés globales des sédiments

Données granulométriques:

Les données granulométriques montrent le dépôt des sables charriés par le fleuve près de l'embouchure. La fraction sableuse atteint 35% au débouché du Rhône (station A) et reste supérieure à 10% dans la zone du prodelta (isobathe 62m, **Figure 4.1**). Ces stations sont également caractérisées par la présence d'une fraction plus grossière (>250µm) comprise entre 2 et 6% et une importante fraction fine comprenant des limons et des argiles. Sur toute la zone d'étude, les sédiments pélitiques dominent largement dans les dépôts superficiels au printemps 2007 (vase = 65 à 97%). Ces vases terrigènes sont composées de limons (53 à 72%) et de particules argileuses (13 à 29%), plus fines, qui se déposent plus au large.

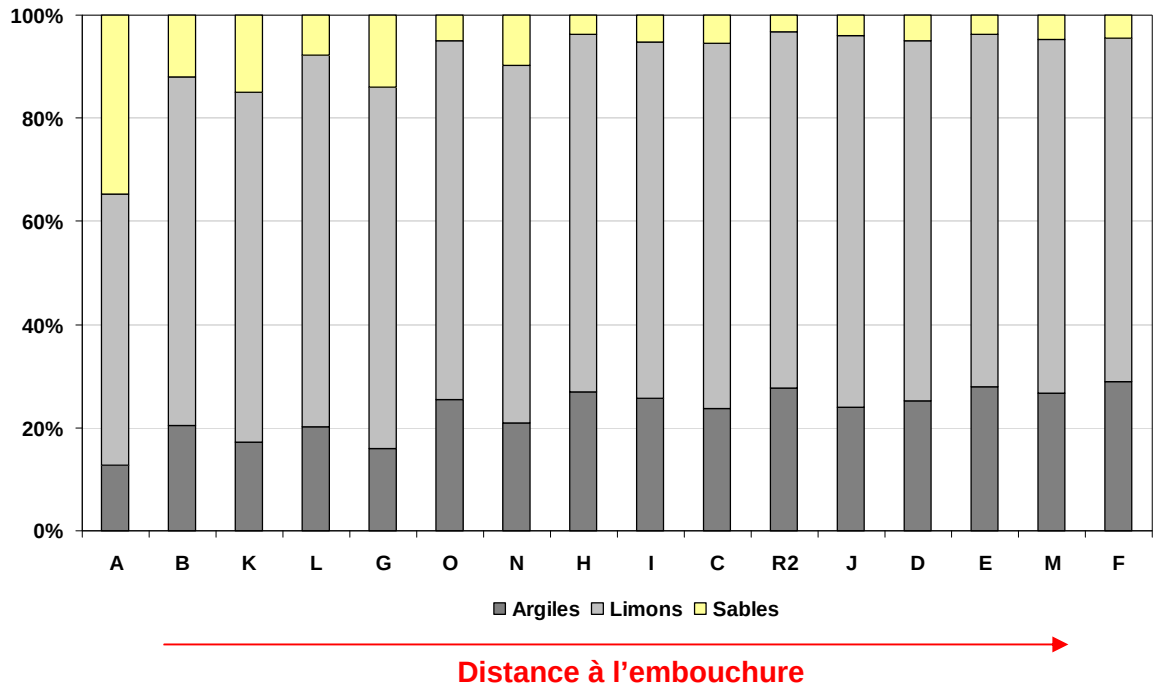


Figure 4.1 Pourcentages d'argiles, de limons et de sables dans les sédiments de surface récoltés dans le prodelta et le plateau adjacent.

Les valeurs des d(0.5) confirment qu'à l'exception de la station A, caractérisée par des sédiments légèrement plus grossiers (d(0.5)= 37 µm), le prodelta et son plateau adjacent présentent une granulométrie relativement uniforme, avec des sédiments meubles composés

de vases fines (d(0.5)= 9 et 17 µm ; **Figure 4.2**). Le diamètre médian des particules et la distance à l'embouchure sont négativement corrélés (p<0,03, 16 stations).

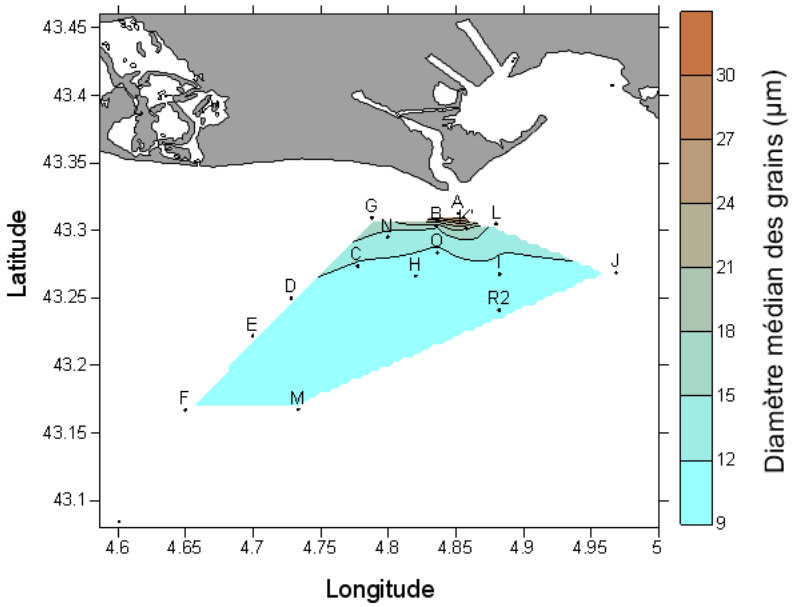


Figure 4.2 Diamètre médian des grains d(0.5) dans les sédiments de surface (16 stations, 48 carottes).

Distribution du carbone organique et de l'azote :

La **figure 4.3** présente les teneurs en carbone organique et en azote total dans les sédiments superficiels. La teneur en carbone organique (C_{org}) dans les sédiments de surface est maximale à l'embouchure (station A : 1,83%) et minimale à la station R2 située 10,3 km au S-E (0,84%) (**Table 4.1** et **Figure 4.3**). Le long de la radiale côte-large orientée vers le S-O, le contenu en carbone organique décroît de moitié entre l'embouchure et le large. Une diminution légèrement plus importante des concentrations en carbone organique est observée vers l'Est, entre les stations A et R2. Des tendances similaires sont observées pour l'azote total (Ntot) avec des valeurs plus élevées à l'embouchure (station A = 0,166%) et minimales vers le S-E (station R2 = 0,085% ; **Table 4.1**). Sur la zone d'étude, la tendance générale est à la diminution des teneurs en carbone organique et en azote total avec la distance à l'embouchure du fleuve (p<0,01 dans les deux cas, 16 stations).

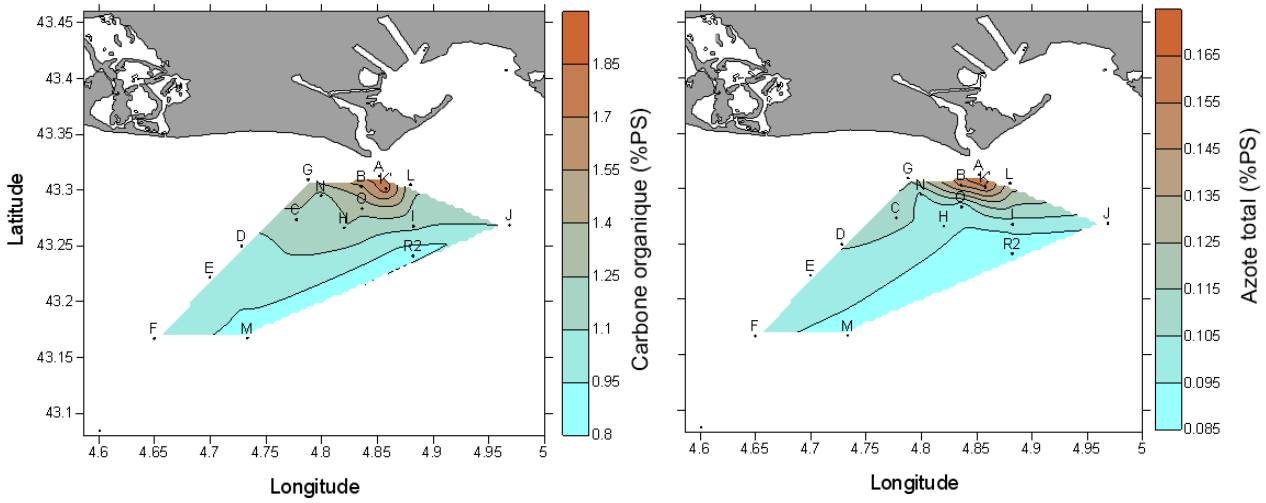


Figure 4.3 Carbone organique et azote total (%PS) dans les sédiments de surface (16 stations, 48 carottes).

Les valeurs du rapport C/N, présentées dans la **table 4.1**, sont comprises entre 11,2 ± 0,4 à la station D et 15,6 ± 1,4 à la station O. Globalement, les valeurs ne présentent pas de tendance significative avec la distance à l'embouchure (p=0,15, 16 stations, n=16) et sont relativement constantes le long du transect longitudinal S-O (moyenne : 12,5 ± 1,1). Par ailleurs, plus au large, on note une tendance pour de plus fortes valeurs du rapport C/N pour les stations du transect S-O (stations E et F) que celles situées plus à l'Est (M et R2).

Table 4.1 Teneurs en carbone organique (Corg), en azote total (Ntot), en pigments chlorophylliens, rapport C/N et indice pigmentaire (IP) dans les sédiments de surface pendant la campagne Riomar-1 (Avril 2007). Moyenne ± écart type.

	Station	Corg (% PS)	Ntot (% PS)	rapport C/N	Chl-*a* (µg.g^{-1}PS)	Chl-*b* (µg.g^{-1}PS)	Chl-*c* (µg.g^{-1}PS)	Phéo-*a* (µg.g^{-1}PS)	IP (%)
Prodelta	A	1.83 ± 0.18	0.166 ± 0.004	12.90 ± 1.42	9.78 ± 0.82	1.38 ± 0.06	0.59 ± 0.07	20.51 ± 1.49	32.26 ± 0.52
	B	1.53 ± 0.08	0.147 ± 0.003	12.10 ± 0.45	4.99 ± 0.49	0.51 ± 0.06	0.33 ± 0.02	21.76 ± 1.24	18.62 ± 0.88
	K'	1.79 ± 0.22	0.155 ± 0.016	13.46 ± 0.46	3.70 ± 0.46	0.37 ± 0.04	0.22 ± 0.02	17.23 ± 0.97	17.63 ± 0.97
	L	1.29 ± 0.23	0.131 ± 0.013	11.44 ± 1.61	3.54 ± 0.97	0.32 ± 0.08	0.23 ± 0.04	18.41 ± 4.00	16.00 ± 0.70
Plateau adjacent	C	1.20 ± 0.05	0.109 ± 0.004	12.78 ± 0.63	1.64 ± 0.12	0.06 ± 0.05	0.18 ± 0.08	12.19 ± 1.19	11.90 ± 0.48
	D	1.02 ± 0.03	0.106 ± 0.001	11.23 ± 0.38	1.56 ± 0.29	0.00 ± 0.02	0.11 ± 0.01	13.76 ± 2.83	10.21 ± 0.43
	E	1.10 ± 0.07	0.103 ± 0.002	12.38 ± 1.02	1.51 ± 0.06	0.00 ± 0.02	0.10 ± 0.01	13.41 ± 0.71	10.11 ± 0.13
	F	1.06 ± 0.05	0.098 ± 0.002	12.61 ± 0.87	1.66 ± 0.13	0.00 ± 0.02	0.11 ± 0.01	14.03 ± 1.14	10.60 ± 0.49
	G	1.42 ± 0.07	0.118 ± 0.005	14.07 ± 0.26	2.66 ± 0.12	0.15 ± 0.01	0.19 ± 0.03	14.91 ± 0.17	15.14 ± 0.53
	H	1.25 ± 0.07	0.098 ± 0.006	14.89 ± 0.63	1.27 ± 0.16	0.00 ± 0.01	0.14 ± 0.04	11.58 ± 1.56	9.89 ± 0.30
	I	1.14 ± 0.09	0.100 ± 0.001	13.29 ± 1.10	1.15 ± 0.02	0.00 ± 0.01	0.10 ± 0.01	11.32 ± 0.75	9.26 ± 0.66
	J	1.11 ± 0.10	0.097 ± 0.007	13.27 ± 1.08	0.81 ± 0.09	0.00 ± 0.01	0.08 ± 0.00	9.41 ± 0.58	7.90 ± 0.48
	N	1.19 ± 0.21	0.103 ± 0.002	13.46 ± 2.11	2.57 ± 0.60	0.18 ± 0.13	0.16 ± 0.03	14.31 ± 0.18	15.13 ± 2.95
	O	1.28 ± 0.10	0.095 ± 0.002	15.63 ± 1.40	1.82 ± 0.03	0.01 ± 0.02	0.14 ± 0.01	13.96 ± 0.89	11.54 ± 0.60
	M	0.88 ± 0.05	0.091 ± 0.004	11.31 ± 0.80	1.72 ± 0.31	0.00 ± 0.02	0.10 ± 0.02	16.05 ± 1.17	9.64 ± 1.24
	R2	0.84 ± 0.18	0.085 ± 0.004	11.58 ± 2.28	0.71 ± 0.13	0.00 ± 0.01	0.08 ± 0.01	9.76 ± 1.36	6.78 ± 0.29

Abréviations : Chl-*a* pour chlorophylle-*a*; Chl-*b* pour chlorophylle-*b*; Phéo-*a* pour phéopigment-*a*; IP pour indice pigmentaire. Moyenne ± écart-type.

Distribution des pigments chlorophylliens et de leurs produits de dégradation :

Les concentrations en chlorophylles-*a*, *b*, *c* et la somme des deux principaux produits de dégradation de la chlorophylle-*a* (phéophytine-*a* + phéophorbide-*a*) sont présentées dans le **table 4.1**. Ces résultats montrent tout d'abord la dominance des pigments de dégradation. En effet, les concentrations en chlorophylle *a* sont 2 à 14 fois plus faibles que celles des pigments de dégradation.

La chlorophylle-*a*, pigment présent chez tous les organismes photosynthétiques, est le pigment non dégradé le plus abondant, et ce à toutes les stations. Sa concentration est maximale pour la station la plus proche de l'embouchure (A) avec une valeur moyenne de 9,8 $\mu g.g^{-1}$ de sédiment et minimale pour les stations les plus orientales (0,71 et 0,81 $\mu g.g^{-1}$ PS, respectivement aux stations R2 et J). Les concentrations en chlorophylle-*a* diminuent significativement vers le large et la profondeur du sédiment ($p<0,03$ dans les deux cas, 16 stations, **Table 4.1**). L'influence du panache rhodanien est bien visible sur les sédiments de surface des stations du large situées le long du transect côte-large (D, E et F) où l'on retrouve des concentrations en chlorophylle-*a* deux fois plus élevées qu'à la station marine de référence (J).

Les produits de dégradation de la chlorophylle-*a* sont présents à des concentrations élevées comprises entre 9,4 et 20,5 $\mu g.g^{-1}$ PS respectivement à la station marine de référence (J) et à proximité de l'embouchure (A). Le rapport chlorophylle-*a*/(chlorophylle-*a* + phéophytine-*a*), traduisant l'état de dégradation de la matière végétale, décroît rapidement le long de la radiale côte-large (A-B-N-C-D-E-F). Ce rapport appelé indice pigmentaire (IP) est négativement corrélé avec la distance à l'embouchure et la profondeur à laquelle se trouve le sédiment ($p<0,01$ dans les deux cas, 16 stations). De manière générale, l'état de dégradation des pigments est positivement corrélé avec la concentration en chlorophylle-*a*, c'est-à-dire la quantité de matériel détritique d'origine végétale ($R^2=0,95$, $p<0,0001$, 16 stations, n=48, **Figure 4.4**). Ainsi, le pourcentage de chlorophylle-*a* non dégradée est de 32% près de l'embouchure du Rhône (A), c'est-à-dire dans les sédiments recevant les plus forts apports de matériel détritique végétal. Dans les sédiments plus pauvres récoltés sur le plateau continental, seulement 10% de la chlorophylle-*a* est non dégradée (stations D, E et F). Enfin, c'est dans les sédiments des stations situées en dehors de l'influence du Rhône que la chlorophylle-*a* est la moins abondante et la plus dégradée (7 et 8 % de chlorophylle-*a* non dégradée pour R2 et J, respectivement).

La chlorophylle-*c*, pigment accessoire des Chromophytes (Christensen, 1962), est présente en faibles concentrations à toutes les stations avec une concentration maximale près de l'embouchure (0,59 µg.g^{-1} de sédiments à la station A). La chlorophylle-*b*, pigment accessoire présent chez toutes les Chlorophytes (Jeffrey, 1976), n'est présente que dans les sédiments des stations les plus proches de l'embouchure (A, B, K' et L). Ces pigments suivent les tendances générales observées précédemment, à savoir une diminution rapide de leur concentration avec la distance à l'embouchure.

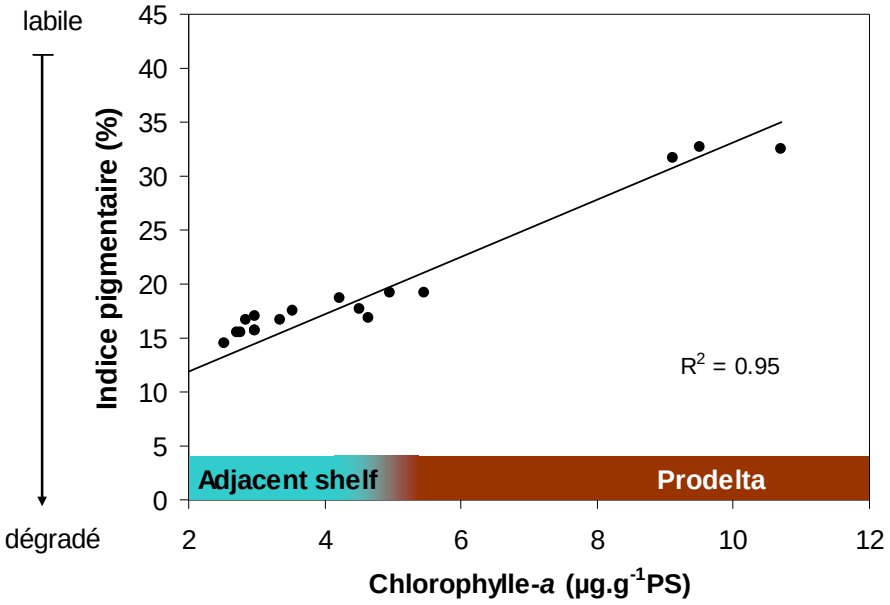


Figure 4.4 Corrélation entre les valeurs de l'indice pigmentaire (IP %) et la concentration en chlorophylle-*a* dans les sédiments de surface au large du Rhône (16 stations, 48 carottes).

4.3.3 Composition en acides aminés totaux et disponibles

La concentration en acides aminés totaux (AAT) des sédiments de surface est inversement corrélée avec la distance à l'embouchure (p<0,02, 7 stations) (**Table 4.2**). Elle présente un maxima près de l'embouchure (3,77 ± 0,30 mg.g^{-1}PS station A) et des valeurs minimales plus au large et au niveau de la station marine de référence (2,23 ± 0,06 et 2,25 ± 0,07 mg.g^{-1}PS, respectivement pour les stations F et J). Cette corrélation négative avec la distance à l'embouchure n'est plus observée après normalisation des données par le contenu en carbone organique. Les concentrations normalisées d'AAT sont relativement stables tout le long de la radiale avec une moyenne de 216,8 mg.g^{-1}Corg et un coefficient de variation de 9,3%. Ceci indique que la matière organique contient une proportion d'acides aminés protéiques constante, quelque soit le site considéré. A présent, si l'on regarde la part du carbone organique et d'azote contenue dans la fraction protéique, on s'aperçoit que peu de

carbone est contenu dans les AAT (8,6 à 10,7 %), mais qu'au minimum un tiers de l'azote total se trouve sous forme protéique (32,2 et 41,4 % respectivement pour les stations B et N) (**Table 4.2**).

D'un point de vue quantitatif, les acides aminés acides dominent dans la zone d'étude avec une nette prédominance de l'acide aspartique (16,8 – 22,3%) sur l'acide glutamique (11,1 – 12,0%). Deux acides aminés apolaires, la glycine et l'alanine, sont également abondants et représentent en moyenne 15,5 et 10,5% des acides aminés totaux, respectivement. Leur contribution est relativement constante dans les sédiments étudiés, puisque les coefficients de variation sont inférieurs à 4 %. La sérine, la thréonine, la valine et la leucine représentent quant à elles entre 5 et 10% du pool d'AAT, tandis que la taurine, la tyrosine, la phénylalanine, l'isoleucine et les acides aminés basiques (l'histidine, l'arginine et la lysine) ne dépassent jamais les 4 % (**Table 4.2 et Figure 4.5**).

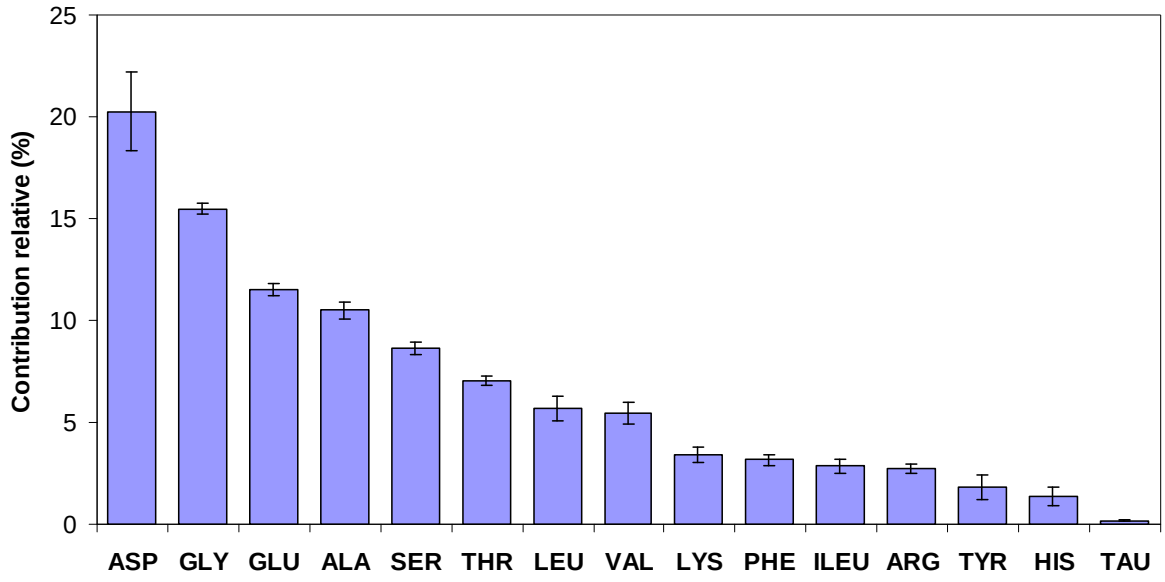


Figure 4.5 Composition moyenne en acides aminés totaux dans la matière organique sédimentaire récoltée dans le prodelta du Rhône (stations A et B) et le plateau adjacent (stations N, C, D, E, F et J).

Table 4.2 Concentrations en AAT et AAD, contribution des AAT et AAD au pool de carbone organique (AAT-C% et AAD-C%) et d'azote total (AAT-N% et AAD-N%), rapport AAD/AAT, composition en acides aminés en % molaire (ASP= acide aspartique, GLU=acide glutamique, SER=serine, HIS=histidine, GLY=glycine, THR=thréonine, ARG=arginine, TAU=taurine, ALA=alanine, TYR=tyrosine, VAL= valine, PHE=phénylalanine, ILEU=isoleucine, LEU=leucine, LYS=lysine) et l'indice de dégradation (DI) dans les sédiments de surface le long du transect longitudinal (A, B, N, C, D, E et F) et la référence marine (J). Moyenne ± écart-type.

Station		A	B	N	C	D	E	F	J
AAT (mg.g^{-1} PS)		3.77 ± 0.30	3.14 ± 0.03	2.82 ± 0.35	2.38 ± 0.07	2.54 ± 0.09	2.34 ± 0.01	2.23 ± 0.06	2.25 ± 0.07
AAT-C %		8.94 ± 0.49	9.66 ± 1.82	10.15 ± 0.51	8.49 ± 0.05	10.70 ± 0.24	8.92 ± 0.62	8.82 ± 0.49	8.60 ± 0.74
AAT-N %		34.46 ± 3.63	32.17 ± 1.07	41.36 ± 4.37	32.92 ± 1.22	36.40 ± 1.64	34.81 ± 0.81	34.95 ± 1.83	35.32 ± 1.45
AAD (mg.g^{-1} PS)		1.06 ± 0.05	0.86 ± 0.05	0.68 ± 0.02	0.69 ± 0.03	0.72 ± 0.04	0.65 ± 0.06	0.64 ± 0.03	0.53 ± 0.06
AAD-C %		2.56 ± 0.24	2.71 ± 0.51	2.53 ± 0.37	2.50 ± 0.21	3.04 ± 0.12	2.54 ± 0.12	2.60 ± 0.11	2.09 ± 0.37
AAD-N %		9.38 ± 0.59	8.50 ± 0.32	9.54 ± 0.12	9.10 ± 0.43	9.76 ± 0.42	9.07 ± 0.98	9.46 ± 0.67	8.00 ± 0.84
AAD/AAT		28.21 ± 1.07	27.49 ± 1.76	24.52 ± 2.67	28.91 ± 1.99	28.17 ± 1.85	27.71 ± 2.78	28.65 ± 0.87	23.74 ± 2.33
Contribution relative (%)	ASP	16.83 ± 0.04	18.25 ± 0.10	19.34 ± 0.39	20.96 ± 0.65	21.56 ± 0.17	21.64 ± 0.07	22.31 ± 0.70	21.12 ± 0.40
	GLU	12.03 ± 0.56	11.76 ± 0.47	11.34 ± 0.19	11.47 ± 0.23	11.57 ± 0.10	11.66 ± 0.14	11.38 ± 0.26	11.06 ± 0.17
	SER	8.55 ± 0.03	8.83 ± 0.16	8.77 ± 0.09	8.96 ± 0.17	8.65 ± 0.27	8.52 ± 0.08	8.59 ± 0.33	7.95 ± 0.25
	HIS	1.23 ± 0.79	1.23 ± 0.65	1.80 ± 0.39	0.64 ± 0.74	0.99 ± 0.08	2.09 ± 0.40	1.47 ± 1.23	1.26 ± 0.46
	GLY	15.03 ± 0.51	15.59 ± 0.54	15.68 ± 0.38	15.91 ± 0.12	15.25 ± 0.26	15.58 ± 0.16	15.35 ± 0.37	15.53 ± 0.22
	THR	7.06 ± 0.06	6.96 ± 0.05	6.91 ± 0.05	6.55 ± 0.32	7.13 ± 0.07	7.36 ± 0.30	7.15 ± 0.37	7.30 ± 0.05
	ARG	2.80 ± 0.03	2.54 ± 0.14	2.47 ± 0.16	2.54 ± 0.17	2.61 ± 0.09	2.75 ± 0.09	3.00 ± 0.26	3.05 ± 0.10
	TAU	0.09 ± 0.00	0.14 ± 0.07	0.16 ± 0.03	0.19 ± 0.02	0.20 ± 0.08	0.23 ± 0.06	0.20 ± 0.08	0.22 ± 0.01
	ALA	10.97 ± 0.10	10.95 ± 0.19	10.80 ± 0.15	10.41 ± 0.15	10.58 ± 0.17	10.43 ± 0.21	10.06 ± 0.13	9.77 ± 0.12
	TYR	1.70 ± 0.13	1.06 ± 0.09	2.49 ± 0.52	2.30 ± 0.45	2.62 ± 0.09	1.31 ± 0.22	1.58 ± 0.16	1.45 ± 0.35
	VAL	6.08 ± 0.08	5.96 ± 0.11	5.22 ± 0.20	5.33 ± 0.14	5.13 ± 0.16	4.70 ± 0.19	4.98 ± 0.08	6.02 ± 0.03
	PHE	3.57 ± 0.07	3.54 ± 0.04	3.21 ± 0.12	3.06 ± 0.01	3.11 ± 0.10	2.96 ± 0.09	2.83 ± 0.07	3.09 ± 0.06
	ILEU	3.42 ± 0.06	3.13 ± 0.06	2.68 ± 0.14	2.80 ± 0.09	2.55 ± 0.08	2.37 ± 0.05	2.63 ± 0.11	3.18 ± 0.06
	LEU	6.89 ± 0.07	6.25 ± 0.16	5.61 ± 0.29	5.49 ± 0.10	5.34 ± 0.09	5.23 ± 0.15	5.24 ± 0.08	5.21 ± 0.06
	LYS	3.74 ± 0.17	3.81 ± 0.06	3.54 ± 0.28	3.38 ± 0.04	2.71 ± 0.16	3.17 ± 0.13	3.23 ± 0.04	3.80 ± 0.01
DI		0.10 ± 0.16	-0.17 ± 0.14	-0.04 ± 0.07	-0.33 ± 0.18	-0.33 ± 0.04	-0.38 ± 0.06	-0.44 ± 0.24	-0.39 ± 0.14

L'indice de dégradation (DI) de Dauwe et al. (1999) tend à diminuer de l'embouchure vers les stations du large (**Figure 4.6**) avec des valeurs de 0,096 ± 0,163 et -0,434 ± 0,235 aux stations A et F, respectivement (p=0,0004, 7 stations, n=20 ; **Table 4.2**). Les valeurs de DI sont positivement corrélées avec le C_{org}, le N_{tot}, les pigments et le IP ($p<0,05$ dans tous les cas, 7 stations, n=20).

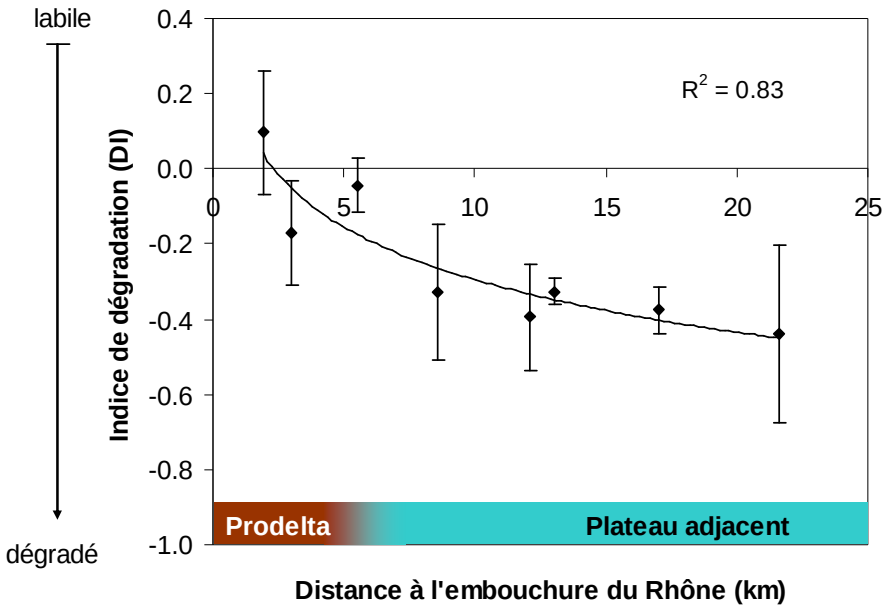


Figure 4.6 Corrélation entre les valeurs de l'indice de dégradation (DI) et la distance à l'embouchure du Rhône dans les sédiments de surface (8 stations, 24 carottes).

Les relations entre la composition molaire des acides aminés et l'état de dégradation de la fraction protéique (DI) indiquent des différences de comportements suivant l'acide aminé considéré (**Figure 4.7**). Ainsi, la contribution relative de l'acide aspartique augmente quand le DI diminue ($p<0,0001$, 8 stations, n=20), tandis que les contributions de la phénylalanine, de l'alanine et de la leucine diminuent de manière significative ($p<0,05$ dans tous les cas, 8 stations, n=20). Les acides aminés non-protéiques, la β-alanine et l'acide β-glutamique, sont peu abondants et non corrélés avec les valeurs du DI.

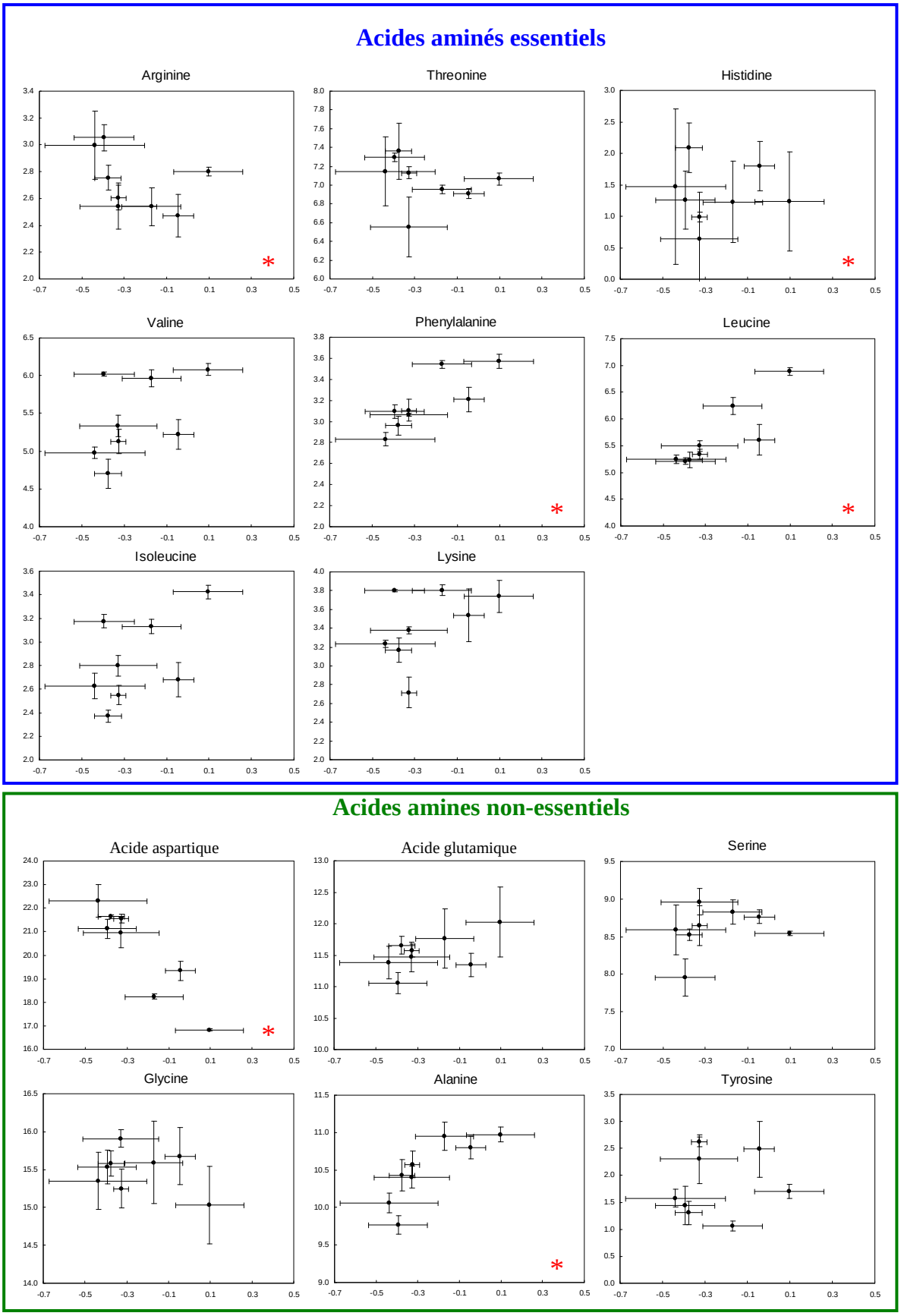


Figure 4.7 Corrélation entre l'indice de dégradation (DI) et la composition molaire des acides aminés (mole%) (8 stations, 24 carottes). *: corrélation significative (p<0.05).

Les acides aminés considérés comme « biodisponibles » (AAD) représentent une fraction relativement constante des acides aminés totaux (~ 1/3) ; fraction qui n'est ni corrélée avec la distance à l'embouchure ni la profondeur du sédiment. Le long de la radiale, le rapport AAD/AAT varie dans l'ensemble peu (27,5 ± 1,76 à 28,9 ± 1,99%) avec toutefois une valeur plus faible à la station N (24,5 ± 2,67 %) (**Table 4.2**). Les concentrations en AAD sont comprises entre 0,53 ± 0,06 $mg.g^{-1}$ PS et 1,06 ± 0,05 $mg.g^{-1}$ PS, à la station marine de référence et à l'embouchure, respectivement (**Table 4.2**). On observe une tendance générale similaire à celle observée pour les AAT, avec une diminution rapide des concentrations en AAD dans la zone du prodelta, et des valeurs assez constantes sur le plateau adjacent. Les AAD contiennent une faible proportion du carbone organique total (2,5 à 3%, pour les stations N et D, respectivement) et une fraction légèrement plus élevée de l'azote total (8,5 à 9,8%, pour les stations B et D, respectivement). De manière générale, les profils d'acides aminés sont similaires pour les fractions disponibles et protéiques.

4.3.4 Distribution des biomarqueurs lipidiques

Les concentrations en acides gras totaux (AG) varient de 27,99 $\mu g.g^{-1}$ PS pour la station marine de référence à 160,03 $\mu g.g^{-1}$ PS à l'embouchure du fleuve (station A) (**Table 4.3**). Le long du transect S-O, une diminution nette des concentrations en acides gras est observée avec l'augmentation de la distance à l'embouchure ($y = 155{,}3 \cdot e^{(-0{,}10 \cdot x)}$, R^2=0,72, p<0,016, 7 stations, n=7). Contrairement aux acides aminés totaux, cette diminution prononcée des concentrations en AG persiste après normalisation des données par le carbone organique. La teneur en acides gras dans les sédiments de surface diminue d'un facteur 2 entre la station la plus côtière et celle du large avec des valeurs chutant de 8,74 à 3,75 $mg.g^{-1}$ Corg ($y = 7{,}83 \cdot e^{(-0{,}04 \cdot x)}$, R^2=0,72, p<0,015, 7 stations, n=7) (**Figure 4.8**). Les acides gras ne représentent qu'une fraction mineure du carbone organique avec des valeurs ne dépassant jamais 1% (0,17 à 0,63 % aux stations A et J, respectivement).

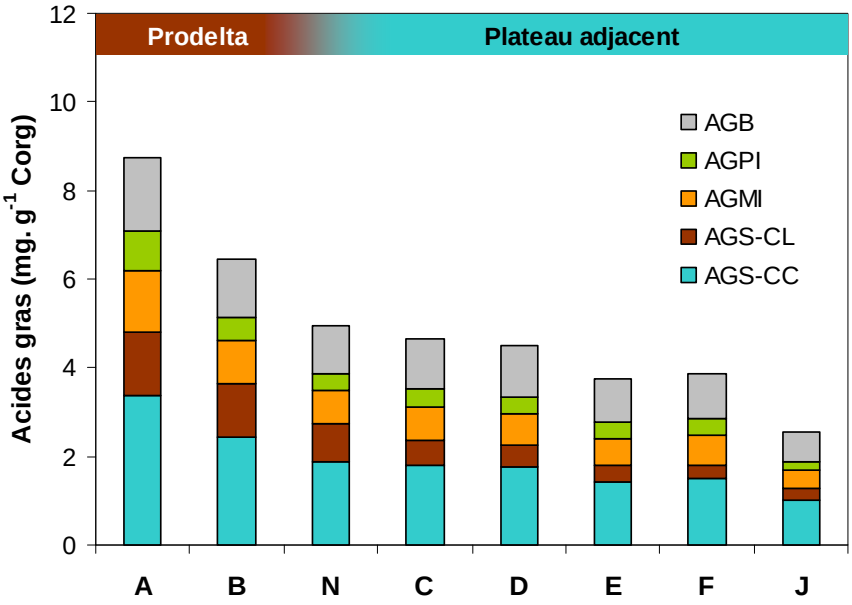


Figure 4.8 Contribution des acides gras bactériens, polyinsaturés, monoinsaturés, saturés à longue chaîne et saturés à moyenne chaîne dans la matière organique sédimentaire (mg.g^{-1} Corg). Les acides gras sont groupés de la manière suivante : AG Bactériens = AG saturés à nombre impair ; AG iso et antéiso et l'acide vaccénique; AGPIs = AG poly-insaturés du C16 à C22; AGMI = $C_{16:1\omega7}$, $C_{18:1\omega9}$, $C_{20:1\omega9}$; AGS-CC : AG saturés à nombre pair ≤ à C20 ; AGS-CL : AG saturés à nombre pair > C20.

Vingt-huit acides gras ont été identifiés dans le prodelta et le plateau adjacent. Les composés identifiés incluent des acides gras saturés à chaîne courte (C10-C20), des acides gras saturés à chaîne longue (C22-C28), des acides gras mono-insaturés (AGMI; e.g. $C_{16:1\omega7}$, $C_{18:1\omega9cis}$ et $C_{20:1\omega9}$), des acides gras poly-insaturés (AGPIs; e.g. $C_{16:3\omega4}$, $C_{18:2\omega6cis}$, $C_{18:3\omega3}$, $C_{18:4\omega3}$, $C_{20:4\omega6}$, $C_{20:5\omega3}$ et $C_{22:6\omega3}$), et des acides gras bactériens incluant des composés à chaîne ramifiée (iso- et antéiso-C15 et C17), à nombre impair de carbone ($C_{15:0}$, $C_{17:0}$), ainsi que l'acide vaccénique ($C_{18:1\omega7}$) (**Table 4.3**) (Voir ci-dessous **paragraphe *4.4.1***).

Table 4.3 Composition individuelle en acides gras (% surface) et concentrations en acides gras totaux dans les sédiments de surface le long du transect longitudinal Sud-Ouest (A, B, N, C, D, E et F) et à la station de référence marine (J). Moyenne ± Ecart-type (n=3). nd: non détecté.

	A	B	N	C	D	E	F	J
AG saturés								
C10:0	Trace	0.31 ± 0.13	0.41 ± 0.19	0.65 ± 0.03	0.47 ± 0.11	0.50 ± 0.13	0.28 ± 0.03	0.35 ± 0.04
C12:0	1.50 ± 0.25	1.79 ± 0.02	1.78 ± 0.21	1.59 ± 0.06	1.59 ± 0.02	1.44 ± 0.03	1.50 ± 0.07	1.48 ± 0.09
C14:0	5.12 ± 0.10	5.37 ± 0.00	6.11 ± 0.23	6.89 ± 0.04	7.52 ± 0.19	7.27 ± 0.06	7.86 ± 0.43	6.74 ± 0.24
C16:0	21.69 ± 0.26	20.36 ± 0.60	20.76 ± 0.07	20.75 ± 0.06	21.33 ± 1.01	21.27 ± 0.05	21.62 ± 0.49	22.77 ± 0.94
C18:0	6.72 ± 0.35	6.51 ± 0.01	5.86 ± 0.22	5.76 ± 0.10	6.04 ± 0.40	5.74 ± 0.16	5.55 ± 0.00	6.20 ± 0.46
C20:0	3.66 ± 0.25	3.54 ± 0.08	3.23 ± 0.42	2.72 ± 0.02	2.39 ± 0.05	2.11 ± 0.02	1.90 ± 0.03	2.39 ± 0.14
C21:0	0.67 ± 0.04	0.87 ± 0.14	0.78 ± 0.10	0.80 ± 0.08	1.13 ± 0.12	1.12 ± 0.23	1.00 ± 0.08	1.02 ± 0.10
C22:0	6.10 ± 0.29	6.22 ± 0.13	5.21 ± 0.46	4.28 ± 0.04	3.56 ± 0.27	3.23 ± 0.10	2.69 ± 0.11	3.06 ± 0.21
C23:0	1.10 ± 0.23	1.06 ± 0.12	1.17 ± 0.12	0.83 ± 0.06	nd	nd	nd	nd
C24:0	4.63 ± 0.66	5.72 ± 0.05	5.36 ± 0.11	4.54 ± 0.28	3.91 ± 0.23	3.49 ± 0.09	2.74 ± 0.32	3.32 ± 0.32
C26:0	1.95 ± 0.31	2.84 ± 0.19	2.93 ± 0.12	2.34 ± 0.10	1.86 ± 0.10	1.82 ± 0.10	1.51 ± 0.22	2.11 ± 0.43
C28:0	1.70 ± 0.16	1.90 ± 0.17	1.68 ± 0.20	nd	nd	nd	nd	nd
AGS %	**54.89 ± 1.73**	**56.50 ± 0.13**	**55.27 ± 1.18**	**51.14 ± 0.48**	**49.81 ± 1.55**	**48.00 ± 0.28**	**46.65 ± 0.05**	**49.4 ± 2.54**
AG mono-insaturés								
C16:1ω7	9.35 ± 0.12	9.82 ± 0.30	10.47 ± 0.52	10.69 ± 0.05	11.32 ± 0.36	11.96 ± 0.36	11.66 ± 0.15	11.85 ± 0.34
C18:1ω9 cis	6.10 ± 0.57	4.94 ± 0.08	4.60 ± 0.20	4.81 ± 0.50	4.56 ± 0.55	4.44 ± 0.03	5.79 ± 1.52	4.36 ± 0.09
C20:1ω9	0.29 ± 0.03	0.19 ± 0.09	0.27 ± 0.04	0.24 ± 0.08	nd	nd	nd	nd
AGMI %	**15.74 ± 0.46**	**14.95 ± 0.31**	**15.34 ± 0.49**	**15.75 ± 0.38**	**15.88 ± 0.76**	**16.40 ± 0.39**	**17.45 ± 1.37**	**16.21 ± 0.41**
AG poly-insaturés								
C16:3ω4	0.64 ± 0.06	0.71 ± 0.04	0.72 ± 0.06	0.67 ± 0.07	0.61 ± 0.16	0.62 ± 0.03	0.56 ± 0.06	0.56 ± 0.05
C18:2ω6 cis	2.91 ± 0.04	2.18 ± 0.02	1.89 ± 0.07	1.72 ± 0.00	1.62 ± 0.16	1.46 ± 0.15	1.43 ± 0.14	1.35 ± 0.08
C18:3ω3	0.89 ± 0.03	0.70 ± 0.02	0.57 ± 0.11	0.36 ± 0.02	0.38 ± 0.01	0.31 ± 0.06	0.26 ± 0.00	nd
C18:4ω3	0.41 ± 0.07	0.34 ± 0.01	0.43 ± 0.05	0.42 ± 0.02	0.51 ± 0.11	0.51 ± 0.03	0.64 ± 0.01	nd
C20:4ω6	1.05 ± 0.10	0.96 ± 0.13	1.11 ± 0.21	1.79 ± 0.38	1.78 ± 0.15	2.48 ± 0.40	2.78 ± 0.39	2.45 ± 0.57
C20:5ω3	2.73 ± 1.11	1.79 ± 0.04	1.62 ± 0.02	2.05 ± 0.20	2.25 ± 0.39	2.83 ± 0.18	3.05 ± 0.28	1.95 ± 0.57
C22:6ω3	1.84 ± 1.02	1.46 ± 0.09	1.22 ± 0.03	1.79 ± 0.06	1.39 ± 0.21	1.47 ± 0.10	1.46 ± 0.06	1.33 ± 0.23
AGPI %	**10.47 ± 2.01**	**8.15 ± 0.03**	**7.56 ± 0.39**	**8.80 ± 5.10**	**8.54 ± 0.86**	**9.68 ± 0.79**	**10.18 ± 0.53**	**7.64 ± 1.35**
AG bactériens								
C15:0	2.68 ± 0.21	3.18 ± 0.04	3.54 ± 0.06	3.46 ± 0.18	3.77 ± 0.24	3.59 ± 0.09	3.30 ± 0.28	3.26 ± 0.24
C17:0	1.19 ± 0.02	1.37 ± 0.01	1.42 ± 0.06	1.44 ± 0.04	1.47 ± 0.13	1.51 ± 0.05	1.49 ± 0.02	1.64 ± 0.12
i-C15:0	3.72 ± 0.33	3.78 ± 0.06	4.20 ± 0.17	4.58 ± 0.19	5.16 ± 0.18	5.29 ± 0.12	5.06 ± 0.19	5.46 ± 0.02
ai-C15:0	4.37 ± 0.63	5.16 ± 0.17	5.93 ± 0.46	6.83 ± 0.29	7.19 ± 0.71	7.20 ± 0.22	6.57 ± 0.26	7.78 ± 0.33
ai-C17:0	0.64 ± 0.01	0.75 ± 0.06	0.83 ± 0.16	1.05 ± 0.11	1.51 ± 0.22	Trace	1.23 ± 0.11	nd
C18:1ω7	6.28 ± 0.24	6.15 ± 0.40	5.90 ± 0.46	6.95 ± 0.41	7.17 ± 0.12	7.83 ± 0.40	8.07 ± 0.08	8.63 ± 0.65
AGB %	**18.90 ± 1.14**	**20.40 ± 0.20**	**21.83 ± 1.18**	**24.32 ± 0.24**	**25.77 ± 1.49**	**25.42 ± 0.59**	**25.72 ± 0.79**	**26.8 ± 0.77**
[AG] en µg.g PS^{-1}	160.03 ± 13.59	95.64 ± 2.41	57.73 ± 5.43	54.37 ± 2.99	45.53 ± 6.30	41.10 ± 3.31	40.83 ± 0.48	27.99 ± 1.20
[AG] en mg.g $Corg^{-1}$	8.74 ± 0.48	6.45 ± 0.06	4.94 ± 0.93	4.65 ± 0.38	4.48 ± 0.66	3.75 ± 0.21	3.85 ± 0.31	2.54 ± 0.23

Les profils d'acides gras sont dominés par les acides gras saturés qui représentent à eux seuls la moitié du pool d'acide gras. Les composés saturés à chaîne moyenne sont prédominants par rapport à leurs homologues à longue chaîne (C22-C24). L'acide palmitique ($C_{16:0}$) et, dans une moindre mesure, l'acide stéarique ($C_{18:0}$) sont les acides gras majoritaires dans les sédiments de surface avec des proportions supérieures à 20% pour le $C_{16:0}$ et comprises entre 5 et 7% pour le $C_{18:0}$ (**Table 4.3**). Les stations situées à proximité de l'embouchure du fleuve sont également caractérisées par la contribution élevée des acides gras saturés à longue chaîne (~8%). Bien que leur proportion diminue rapidement vers le large (p<0,001, 7 stations, n=7), ces composés sont présents dans les sédiments de surface à toutes les stations, même à la station marine de référence. Le rapport des acides gras saturés à longue chaîne sur leurs homologues à chaîne courte (AGS-CL : AGS-CC) est compris entre 0,2 et 0,5, confirmant l'importance limitée des composés lourds. Bien que présentant une faible diversité dans nos échantillons (3 composés), les acides gras monoinsaturés sont relativement abondants avec des contributions comprises entre 15,3 à 17,4% des acides gras. Ceci s'explique par la présence de l'acide palmitoléique ($C_{16:1\omega7}$) qui à lui seul représente plus de la moitié des composés monoinsaturés. Les acides gras polyinsaturés représentent une part plus faible des acides gras totaux (7,6 à 10,5%), mais regroupent un plus grand nombre de composés. Les acides gras polyinsaturés de la série des oméga 3 prédominent dans les sédiments de surface ($C_{18:3\omega3}$, $C_{18:4\omega3}$, $C_{20:5\omega3}$, $C_{22:6\omega3}$). Des composés appartenant à d'autres séries sont également présents dans tous les échantillons ($C_{16:3\omega4}$, $C_{18:2\omega6cis}$ et $C_{20:4\omega6}$). Enfin, les acides gras typiques des bactéries sont observés en proportion non négligeable dans tous les échantillons avec des contributions comprises entre 18,9 à 26,8 % des acides gras.

4.3.5 Variations des $\delta^{13}C$ des acides gras individuels

La signature en isotopes stables du carbone a été déterminée pour 14 acides gras dans les mêmes échantillons que ceux présentés ci-dessus. La signature isotopique $\delta^{13}C$ des acides gras présente une large gamme de valeurs comprise entre -23‰ à -34‰ pour l'ensemble des acides gras avec une exception, celle de l'acide eicosapentanoïque ($C_{20:5}$) (**Figure 4.9**). La signature de ce composé se distingue de la tendance générale par son appauvrissement atypique en C^{13} dans les sédiments des stations du large (E et F). La signature des acides gras saturés à 14, 16 et 18 carbones est plus élevée de 3 à 4 ‰ que celle mesurée pour les composés saturés plus lourds ($C_{22:0}$ et $C_{24:0}$). Pour les autres acides gras, les signatures

isotopiques $\delta^{13}C$ suivent la même tendance générale que celle observée pour les acides gras saturés en C14 et C16.

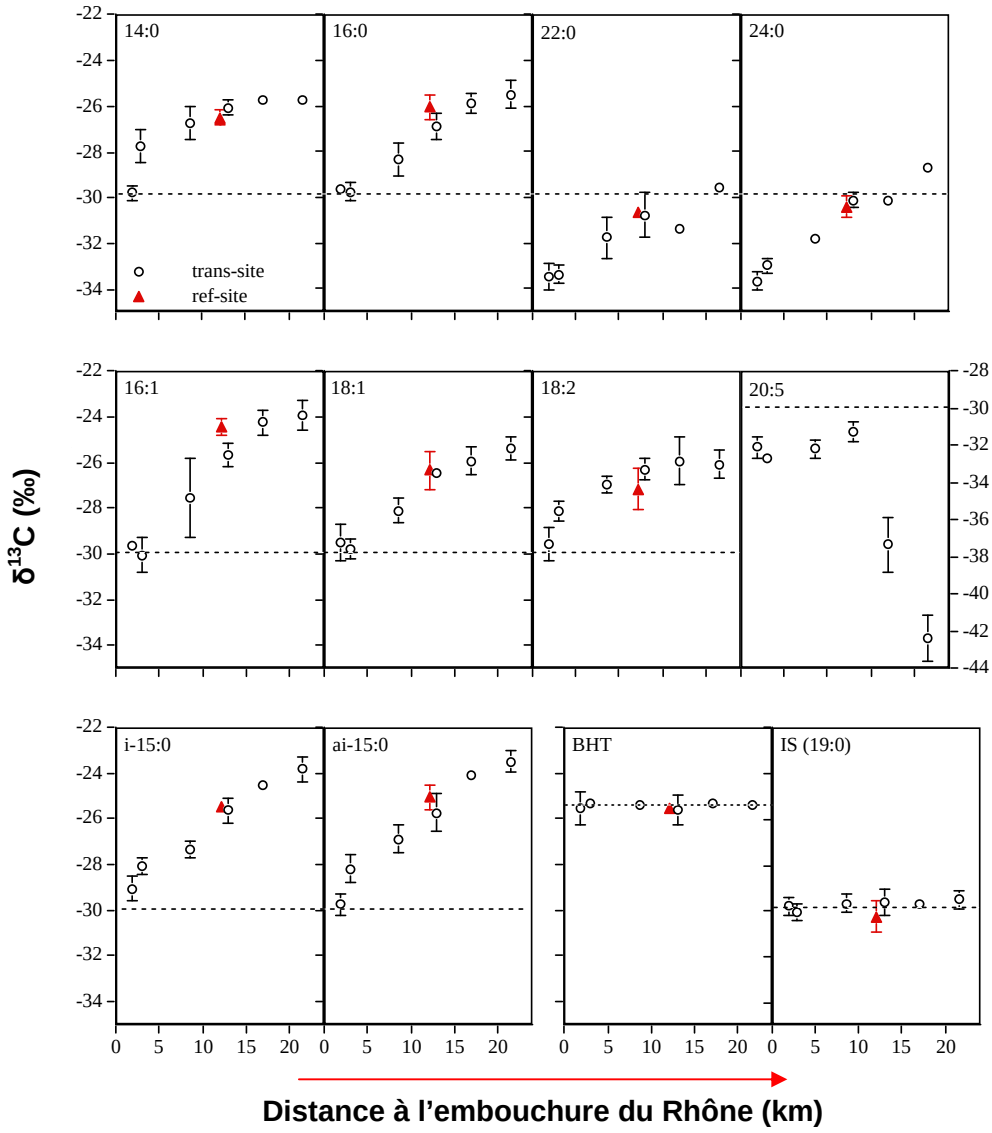


Figure 4.9. Variation du $\delta^{13}C$ de dix acides gras dans les échantillons de sédiments collectés le long du transect prodelta-plateau. *Abréviations* : BHT = antioxydant et IS = standard interne.

De la côte vers le large, un enrichissement d'environ 4 à 6‰ est observé pour tous les composés à l'exception du $C_{20:5}$. En ce qui concerne la station marine de référence, les valeurs de $\delta^{13}C$ des acides gras sont comparables à celles mesurées pour une station du transect située à une distance de l'embouchure équivalente (12,1 km pour la station J et 13 km pour la station D). Les valeurs de $\delta^{13}C$ du $C_{20:5}$ varient peu entre la station A et D, mais chutent fortement à la station E et F.

4.4 Discussion

La majorité des apports terrigènes délivrés par le Rhône se dépose à proximité de l'embouchure du fleuve. Ceci soulève la question du devenir de ces apports massifs de matière organique et composés associés dans les sédiments du prodelta. Si la quantité des apports de carbone organique est un paramètre crucial pour la réalisation de bilans, la question de la qualité de ce matériel est quant à elle fondamentale pour appréhender l'efficacité de reminéralisation ou son intérêt nutritionnel pour les organismes benthiques. La qualité de la matière organique sera ici définie par ses caractéristiques moléculaires. Elle prendra en compte les notions de digestibilité et de labilité, ainsi que l'aptitude à satisfaire les besoins nutritionnels de la faune benthique. Mon objectif était de compléter les résultats de la littérature en utilisant des descripteurs biochimiques permettant d'obtenir des informations plus fines sur les sources de matière organique et sur la qualité de ces apports. Aussi, une analyse exploratoire en composantes principales a été réalisée sur l'ensemble du jeu de données afin de rechercher les relations potentielles entre les quantités de matériel apporté par le Rhône, la distribution des différentes sources organiques et la labilité des sédiments de surface (**Figure 4.10**). La première composante, comptant pour 63,6% de la variance totale, traduit la diminution des apports rhodaniens vers le large. Elle associe dans sa partie positive les proxies de quantités (carbone organique, acides gras totaux), les biomarqueurs terrestres (chlorophylle-*b*, acides gras terrestres), une granulométrie plus grossière (d(0,5)) et les indicateurs d'une matière peu dégradée (**Figure 4.10A**). Dans sa partie négative, elle s'explique par les variables géographiques (distance à l'embouchure et profondeur). La deuxième composante explique 16,2% de la variance totale et décrit la qualité de la matière organique sédimentaire ; elle est essentiellement expliquée dans sa partie positive par une digestibilité plus élevée (AAD/AAT) et une meilleure valeur nutritionnelle, ici représentée par la proportion d'acides gras polyinsaturés introduite dans l'ACP comme variable supplémentaire. Les stations étudiées se répartissent sur le premier plan de l'analyse factorielle en fonction de l'importance de la contribution des apports continentaux (axe 1) et de la qualité de la matière organique sédimentaire (axe 2), ce qui se traduit par une distribution en forme de boomerang (**Figure 4.10B**).

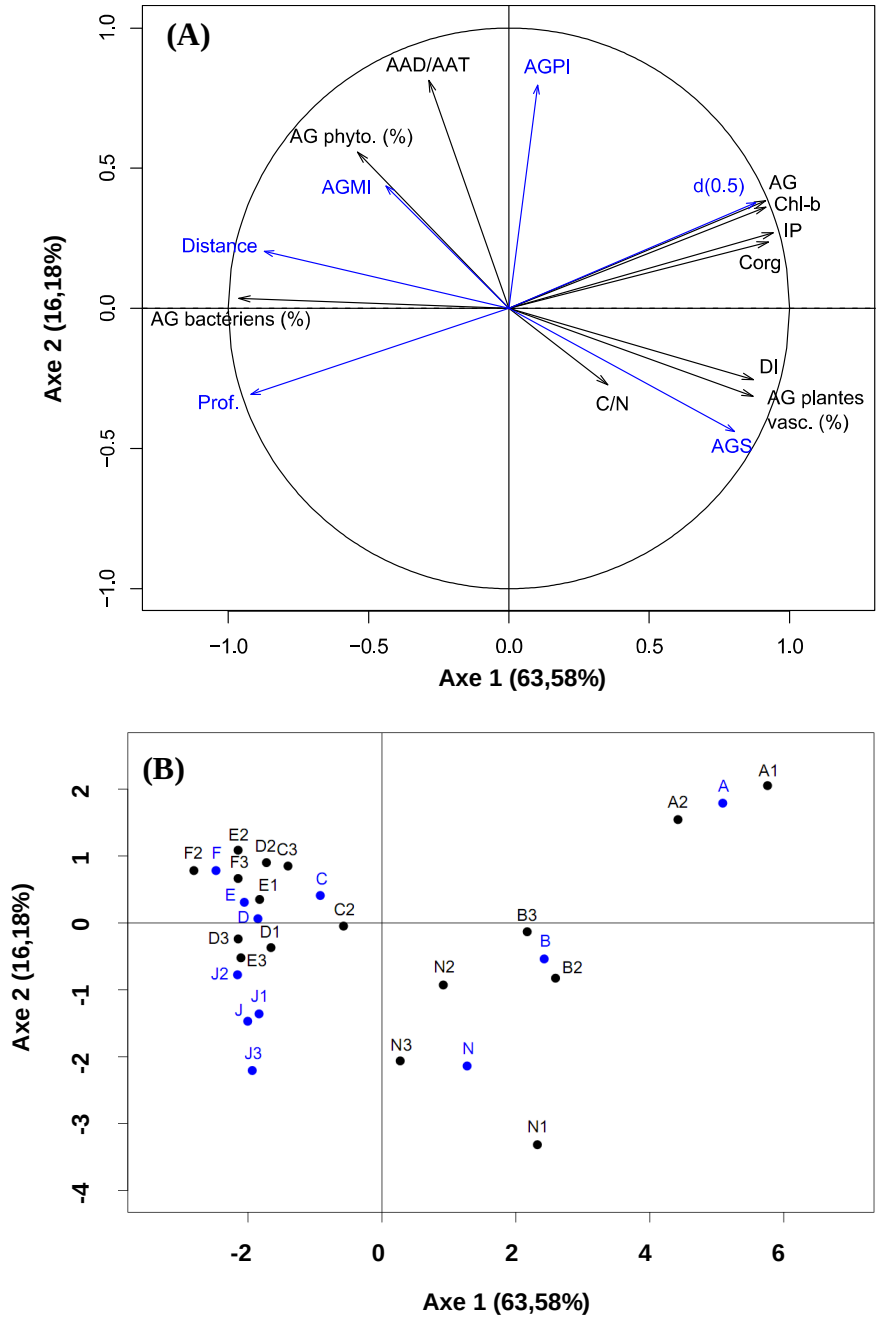


Figure 4.10 Analyse exploratoire en Composante Principale (ACP) permettant l'étude des interactions entre les caractéristiques globales et moléculaires de la matière organique des 7 stations localisées le long du transect Sud-Ouest au large du Rhône (A, B, N, C, D, E, et F). Projection des variables (**A**) et des stations (**B**) dans le premier plan de l'ACP. L'analyse est basée sur les acides gras totaux (AG), les marqueurs AG terrestres, bactériens et phytoplanctoniques, l'indice pigmentaire (IP), le carbone organique (Corg), le rapport C/N, la chlorophylle-*b* (Chl-*b*), l'indice de dégradation (DI) et le rapport AAD/AAT (en noir). Les moyennes des stations, la station de référence marine et les variables distance, profondeur, d(0.5), AGS%, AGMI% et AGPI% ont été ajoutées en tant que paramètres supplémentaires (en bleu).

4.4.1 Distribution spatiale de la matière organique continentale et marine dans les dépôts superficiels

Dans la zone du prodelta, les sédiments de surface sont sous l'influence directe des apports du Rhône. Ceci se traduit par une granulométrie plus grossière et des teneurs en carbone organique proche de 2%. Ce carbone est essentiellement terrestre, comme le montrent les mesures d'isotopes stables du carbone réalisées par Philippe Kerhervé sur les mêmes échantillons (Bourgeois et al., 2011). Ces résultats indiquent que la contribution terrestre est comprise entre 97 et 72 % dans le prodelta, tandis que sur le plateau continental adjacent les proportions de matériels terrestre et marin sont similaires. En bon accord avec ces données, les teneurs en carbone organique, azote total, acides aminés et acides gras diminuent fortement avec la distance à l'embouchure dans une zone située à moins de cinq kilomètres du fleuve. La matière organique sédimentaire présente des variations moins marquées sur le plateau continental. Cette diminution rapide des apports terrigènes avec l'éloignement à l'embouchure est confortée par les descripteurs moléculaires d'origine. Ainsi, la chlorophylle-*b*, pigment accessoire présent uniquement chez les Chlorophytes (Jeffrey, 1976), n'a été mise en évidence que dans les sédiments du prodelta. Bien que ce pigment soit également présent dans les algues vertes unicellulaires, sa forte contribution par rapport à la chlorophylle-*a* (10-14%) suggère plutôt, dans le cas présent, des apports de détritus de plantes vasculaires. En effet, dans le Rhône, les efflorescences phytoplanctoniques printanières sont dominées par les diatomées et dans une moindre mesure les algues vertes (Fruget et al., 1999). En mars 1995, cette efflorescence s'est accompagnée d'une augmentation de la teneur en chlorophylle-*b* (~2,6% de la chlorophylle-*a*), cependant Harmelin-Vivien et al. (2010) ont estimé que la contribution du phytoplancton d'eau douce ne représentait que 8,5±5,2% des apports de carbone organique fluviatile. Nous avons donc réalisé des dosages pigmentaires complémentaires sur le matériel en suspension dans le fleuve en mars 2007. L'augmentation de chlorophylle-*b* est beaucoup plus prononcée (14% de la chlorophylle-*a*) et la quantité de pigments de dégradation est élevée (40%), ce qui indique qu'en mars 2007 le matériel en suspension était constitué majoritairement de matériel détritique issu de la décomposition de plantes. Des proportions de chlorophylle-*b* comparables ont été rapportées par Saliot et al. (2001) pour des particules en suspension dans le fleuve Amazone confirmant l'origine probable des pigments dans les sédiments de la zone du prodelta.

La production primaire marine est une autre source potentielle de phytodétritus dans les marges côtières (Mann, 1982; Day et al., 1989). En effet, les apports fluviatiles de sels

nutritifs dans les environnements deltaïques tendent à stimuler la productivité marine (Hedges et Keil, 1995; Lefevre et al., 1997). Au niveau de l'embouchure du Rhône, l'eau douce riche en sels nutritifs s'écoule en surface, formant un panache de dilution dont la structure résulte d'un compromis entre la stratification due aux différences de densité entre les eaux fluviales et marines et la force de mélange exercée par les courants et les vents violents (Naudin et al., 2001). Près de l'embouchure, les conditions ne sont donc pas favorables au développement des espèces phytoplanctoniques marines car la stratification verticale crée une barrière physique qui empêche la diffusion des sels nutritifs vers leurs consommateurs potentiels. La zone de productivité primaire accrue s'établit donc plus au large et peut être relativement éloignée de l'embouchure quand le débit du fleuve est faible (Conan et Pujo-Pay, 1995). Ceci se traduit par un faible couplage entre les compartiments pélagique et benthique dans la zone du prodelta. Par ailleurs, en milieu côtier, la production primaire benthique peut potentiellement représenter une source non négligeable de matière organique. Cependant, la fixation de carbone par le microphytobenthos est certainement restreinte dans le prodelta du Rhône, en raison de la forte turbidité. L'absence de sur-saturation en oxygène à l'interface eau-sédiment (Voir les profils d'oxygène dans Cathalot et al., 2010) et le faible pourcentage de pigments non dégradés confirment l'absence de microphytobenthos dans notre zone d'étude.

Pour évaluer en détail l'importance relative des apports de matière organique autochtones et allochtones dans les sédiments superficiels de la zone étudiée, les contributions de plusieurs acides gras, caractéristiques de sources connues de matière organique, sont groupées et utilisées comme marqueurs d'origine (**Table 4.4**).

Table 4.4 Acides gras caractéristiques de certaines sources de matière organique.

Biomarqueurs	Acides gras	Références
Bactériens		
Aérobies et anaérobies	C15, C17, iC15:0, aiC15:0, iC17:0, aiC17:0	[1], [2]
	C18:1ω7	[1]
Phytoplanctoniques		
Diatomées	C20:5ω3 , C16:1ω7	[3], [4]
Dinoflagellés	C22:6ω3	[5], [6]
Plantes vasculaires		
	C> 24	[7], [8], [9]
	C18:2ω6 et C18:3ω3	[10], [9]

Références : [1] (Perry et al., 1979), [2] (Parkes et Taylor, 1983), [3] (Volkman et al., 1989), [4](Dunstan et al., 1994), [5] (Nichols et al., 1984), [6] (Mansour et al., 1999), [7] (Wannigama et al., 1981), [8] (Meziane et Tsuchiya, 2000), [9] (Dai et al., 2005), [10] (Couturier, 2011).

Les acides gras à chaîne longue (AGS-CL) sont dérivés des cires épicuticulaires des feuilles de plantes supérieures (Wannigama et al., 1981) et sont assez résistants à la dégradation (Prahl et al., 1992). Ils sont donc considérés comme de bons indicateurs d'apport de plantes vasculaires. Pendant cette campagne, les acides gras à chaîne longue sont trouvés dans tous les échantillons, même dans les sédiments de la station marine de référence. Certaines micro-algues marines pourraient produire des acides gras à chaîne longue en faibles quantités, ce qui constituerait une source marine de ces acides gras dans les sédiments marins (révisé par Volkman et al., 1989). Néanmoins, la signature isotopique de ces acides gras (de -33,7 à -28,7‰) est en accord avec les valeurs précédemment rapportées pour les AGS-CL de plantes terrestres (-35‰ à -30‰, Shi et al., 2001). En raison de leurs abondances dans les végétaux supérieurs, la présence du $C_{18:2\omega6}$ et du $C_{18:3\omega3}$ est généralement considérée comme un autre indicateur des apports terrestres dans les environnements côtiers (Dai et al., 2005). Cependant, ces composés disparaissent rapidement lors de la décomposition des tissus de végétaux (Wannigama et al., 1981), ce qui conduit à leurs faibles présences dans les sédiments. Dans la zone d'étude, la contribution de ces deux acides gras est faible (1,3-3,8%), mais équivalente aux valeurs rapportées dans des sédiments côtiers de zones sous l'influence de rivières, tels que la baie de Gilbert dans le Labrador (1,2-3,2%, Copeman et Parrish, 2003), la baie Nord Est de Terre-Neuve (2,5%, Budge et al., 2001), ou certains sites du Golfe du Mexique proches du fleuve Mississippi (par exemple, 3,9% au niveau de la passe Sud-Ouest,Waterson, 2005). Les concentrations de ces deux acides gras diminuent vers le large et sont les plus faibles à la référence marine (station J), ce qui est en accord avec la direction préférentielle de dispersion du panache de dilution du Rhône.

L'empreinte biochimique de sources de matière organique d'origine phytoplanctonique est également visible dans les sédiments de surface comme l'indiquent les quantités non négligeables d'AGPIs observées dans la zone d'étude (7,6-10,5%). La présence d'AGPIs dans les sédiments marins est généralement considérée comme un indicateur d'apports d'algues fraîches. Cependant, à cette période de l'année, il est difficile de dire si la contribution relativement modérée des AGPIs résulte d'un coupage réduit entre la colonne d'eau et l'interface eau-sédiment ou de l'intense dégradation de ces composés labiles dans la colonne d'eau pendant la sédimentation et/ou une fois déposée sur les fonds marins. La contribution des AGPIs est nettement plus élevée aux stations côtières et au large (A et F, respectivement), que dans la partie intérieure du plateau adjacent (station C localisée à 8,6 km de l'embouchure), ce qui coïncide également avec la limite de détection de la chlorophylle-*b*. Ce schéma de distribution des marqueurs algaux suggère le mélange de deux sources d'acides

gras phytoplanctoniques : d'une part des microalgues d'eau douce allochtones, apportées par le Rhône, et d'autre part du phytoplancton marin autochtone dont la production a été stimulée plus au large par les apports fluviatiles de sels nutritifs. Les AGPIs algaux sont dominés par deux acides gras essentiels de la série des oméga 3 : l'acide éicosapentaénoique (EPA ; $C_{20:5\omega3}$), un marqueur typiquement marin, mais également présent chez les diatomées d'eau douce, et dans une moindre mesure par l'acide docosahéxaénoïque (DHA, $C_{22:6\omega3}$), un acide gras principalement issu des dinoflagellés. Ces deux acides gras, l'EPA et le DHA, sont également présents dans le matériel en suspension récolté à la station d'Arles, ce qui confirme l'apport de micro-algues d'eau douce par le Rhône au printemps 2007. L'acide arachidonique (ARA, $C_{20:4\omega6}$) a été trouvé dans les sédiments de surface avec une contribution plus élevée aux stations soumises à une plus forte influence marine (stations F et J). La présence de ce composé, qui est l'acide gras le plus abondant chez *Euglena gracilis* (protistes flagellés d'eau douce), est plutôt inhabituelle en milieu marin car peu de micro-algues marines sont connues pour le produire : les algues rouges (par exemple, *Porphyridium cruentum*), les algues vertes unicellulaires *Nannochloris* spp. et quelques espèces de diatomées pennées (Nichols et Appleby, 1969; Dunstan et al., 1994; Hayashi et al., 1994; Petkov et al., 1994). L'abondance du $C_{16:1\omega7}$ (9,3-12,0%), un AG commun chez les diatomées, associée à la présence de quelques AGPIs en C16 et C18, qui prédominent respectivement chez les diatomées et les flagellés, constituent d'autres preuves d'un apport de matériel frais issu des micro-algues. Bien que la succession des communautés micro-algales n'ait pas été décrite dans le prodelta du Rhône et le plateau adjacent, les modifications de composition des AGPIs soulignent le changement des communautés phytoplanctoniques entre les stations sous influence directe du Rhône et les stations plus marines.

L'étude des profils d'acides gras nous indique que le zooplancton est une source de matière organique mineure dans les sédiments superficiels du prodelta et de son plateau adjacent. En effet, un seul acide gras spécifique du zooplancton a pu être identifié et il n'est présent qu'à l'état de trace: le $C_{20:1\omega9}$ qui est caractéristique des alcools gras d'esters de cire de copépodes (Sargent et Henderson, 1986; Sargent et Falk-Petersen, 1988).

Les acides gras ramifiés et les acides gras saturés dont la chaîne possède un nombre de carbone impair sont les acides gras dominants chez les bactéries (Gillan et Hogg, 1984). Les autres marqueurs bactériens incluent certains acides gras mono-insaturés, comme l'acide cis-vaccénique ($C_{18:1\omega7}$), qui est un acide gras principalement d'origine bactérienne (Perry et al., 1979), mais qui est également produit par quelques micro-algues (Nichols et al., 1984; Volkman et al., 1989). En milieux marins, les bactéries hétérotrophes jouent un rôle clé dans

la dégradation de la matière organique en suspension et sédimentée, en tant qu'acteurs principaux dans les premières étapes de la diagénèse précoce (Froelich et al., 1979; Berner, 1980). Les acides gras bactériens contenus dans la matière organique sédimentaire ont donc une double origine : le bactérioplancton pélagique associé au matériel détritique qui a sédimenté sur les fonds marins et les micro-organismes vivant dans le sédiment. La contribution des acides gras dérivés de la biomasse bactérienne est importante dans les sédiments de surface du prodelta et du plateau. Ils représentent 18,9% des acides gras aux stations côtières et 26,8% des acides gras totaux à la station de référence marine, ce qui est élevé en comparaison des valeurs reportées au printemps dans d'autres systèmes côtiers tels que la baie de Chesapeake (4,6 à 10,8%). Le pourcentage d'acides bactériens est positivement corrélé avec la distance à l'embouchure (p<0,01, 7 stations, n=7) et présente une faible variabilité intra-station (≤ 6%).

La composition isotopique en carbone stable de la plupart des acides gras (à l'exception de l'EPA) s'enrichit le long du transect du prodelta au plateau adjacent. La même tendance est observée pour la composition isotopique du carbone organique (Bourgeois et al., 2011, cf **Annexe 1**). Des variations similaires de $\delta^{13}C$ entre le pool de matière organique totale et les acides gras indiquent clairement un mélange de matière organique de sources différentes. En effet, les acides gras non spécifiques ($C_{14:0}$ et $C_{16:0}$) sont présents dans toutes les sources de matière organique, mais présentent des signatures isotopiques distinctes d'une source à l'autre (Canuel et al., 1997; Dai et al., 2005). Généralement, la matière organique terrestre issue de plantes en C3 présentent des valeurs de $\delta^{13}C$ (incluant celles des composés isolés) relativement plus négatives (-24,8 à -29,3‰) que celles des plantes en C4 (-14,1 à -10,8‰) et des sources marines (-21,1 à -18,7‰). Par conséquent, l'enrichissement en ^{13}C des acides gras non spécifiques, le long du transect, reflète la variation des contributions relatives des sources marine et terrestre, ce qui est cohérent avec les observations réalisées à partir des autres descripteurs moléculaires. Les signatures isotopiques des acides gras à longue chaîne (de -33,7 à -28,7‰) indiquent qu'ils sont essentiellement dérivés de plantes en C3. Cette hypothèse est confortée par la signature isotopique du carbone organique (Bourgeois et al., 2011) et celles des dérivés de la lignine (Ming-Yi Sun, com. pers.). Par ailleurs, des résultats récents basés sur le BIT index, de l'anglais « Branched isoprenoid tetraether », basé sur les tétraèdres glycérol di-alkyl glycérol (GDGT) permettent de quantifier la proportion de matière organique issue des sols dans la zone d'étude (Kim et al., 2010). Selon ces estimations, la contribution du carbone organique provenant des sols serait de 88% à proximité de

l'embouchure (station A) et diminuerait progressivement vers le large pour ne représenter que 11% à la station F.

4.4.2 Etat de dégradation de la MO dans les sédiments de surface

La matière organique terrigène est considérée comme étant relativement réfractaire du fait de la présence de structures lignocellulosiques (Hodson et al., 1984; Benner et al., 1985; Benner et Hodson, 1985) difficilement dégradables par les microorganismes et les invertébrés (Kristensen, 1972; Benner et al., 1986). La faible labilité des apports organiques terrigènes parvenant jusqu'au milieu marin résulte très certainement aussi de leur état de dégradation avancée, du au séjour prolongé en milieu aquatique (Bianchi et al., 2002). Cependant, ce paradigme a été récemment remis en cause par Lawrence Mayer dont les résultats, compilés à ceux de la littérature, montrent que les apports du fleuve Mississippi sont riches, labiles et fortement sensibles à la dégradation microbienne (Mayer et al., 2008). Pour évaluer la qualité et l'état de dégradation de la matière organique dans le prodelta du Rhône, j'ai donc utilisé divers descripteurs biochimiques et indices de dégradation. Ces résultats complèteront ceux obtenus à l'aide des biomarqueurs d'origine, et permettront de rechercher un lien entre labilité et origine de la matière organique particulaire.

La concentration en acides aminés totaux dans les sédiments de surface suit la même tendance que le carbone organique et décroît le long du transect côte-large. A l'embouchure, les acides aminés présents dans les dépôts de surface sont incontestablement issus du matériel particulaire apporté par le Rhône puisque, comme nous l'avons vu précédemment, la contribution terrestre est de 97% à la station A. Cependant, la matière organique particulaire en suspension récoltée à Arles contient 1,5 fois plus d'acides aminés que les dépôts de surface de la station A (234,0 et 148,3 $mg.gCorg^{-1}$ à Arles et à la station A, respectivement). Ceci suggère que le matériel terrigène est soumis à des processus intenses de dégradation dans la colonne d'eau ou après sa déposition sur les fonds marins (Mayer et al., 2008). La proportion de carbone (AAT-C %) et d'azote (AAT-N %) contenus dans les acides aminés est constante dans les sédiments et représente en moyenne 9% pour le carbone, et 35% pour l'azote. Ces valeurs sont comparables à celles mesurées dans d'autres systèmes côtiers (Cowie et Hedges, 1992; Unger et al., 2005a, 2005b; Lomstein et al., 2006). Au regard de nos résultats, il apparaît que les acides aminés représentent une fraction dont l'importance demeure constante durant les premières étapes de la diagenèse précoce. De même, Lombstein et al. (2006) ont observé des valeurs d'AAT-C % et d'AAT-N % relativement constantes avec la profondeur

du sédiment. Les acides aminés protéiques ne subiraient donc pas de dégradation préférentiellement par rapport au pool de carbone organique total, ce qui est surprenant puisque les acides aminés sont considérés comme une fraction relativement labile. Les auteurs suggèrent que la matière organique est déjà nettement dégradée avant d'être incorporée dans les sédiments (Lomstein et al., 2006).

La composition en acides aminés varie peu en fonction de l'origine de la matière organique en raison d'une relative homogénéité dans la composition en acides aminés des protéines. Par contre, lors de la dégradation de la matière organique, la composition en acides aminés est profondément altérée, ce qui a permis l'établissement de divers indices rendant compte des processus de diagenèse précoce (Henrichs et Farrington, 1987; Cowie et Hedges, 1992, 1994; Jennerjahn et Ittekkot, 1997; Dauwe et al., 1999). Ainsi, l'approche de Dauwe et Middelburg (1998), basée sur une analyse multivariée de la composition en acides aminés totaux, permet de calculer un indice rendant compte de l'état de dégradation de la matière organique ; le DI pour « degradation index » en anglais. Les valeurs du DI sont comprises entre 1,5 pour du phytoplancton frais et -2 pour des sédiments très dégradés (**Table 4.5**). Les valeurs du DI montrent que les apports du Rhône sont rapidement dégradés vers le large avec des valeurs comprises entre +0,1 à la station A à -0,4 à la station F (**Figure 4.5**). Une tendance similaire a été observée par Pantajo et Lee (2003) dans les sédiments côtiers du Chili, indiquant un état de dégradation de la fraction protéique plus élevé en direction du large. Par ailleurs, nos résultats indiquent que les contributions de la glycine et de la thréonine tendent à augmenter vers le large, c'est-à-dire alors que le DI diminue. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Dauwe et Middelburg (1998), qui ont montré une augmentation des contributions de la glycine, la serine et la thréonine lors de la dégradation de la matière organique. L'accumulation préférentielle de ces acides aminés dans les sédiments pourrait résulter d'un processus de préservation pendant la dégradation microbienne dans la colonne d'eau et/ou dans les sédiments (Ingalls et al., 2003). Cette conservation est probablement due à leurs concentrations importantes dans les parois des cellules (Hecky et al., 1973). L'enrichissement en glycine, dans les sédiments, pourrait également résulter de sa faible valeur nutritionnelle pour les organismes benthiques (Dauwe et Middelburg, 1998). A l'inverse, les acides aminés généralement concentrés dans le cytoplasme des cellules (Hecky et al., 1973), comme l'acide glutamique et la phénylalanine, disparaissent rapidement lorsque la matière organique se dégrade. Comparés aux données disponibles dans la littérature, nos résultats indiquent que la matière organique particulaire qui sédimente dans le prodelta du Rhône est modérément dégradée (**Table 4.5**), comme le confirment les faibles quantités

d'acides aminés bactériens (acide β-glutamique + β-alanine <0,01 mg g^{-1}PS). Par ailleurs, ces apports fluviatiles présentent une forte réactivité biochimique, comme le montrent les profonds changements de la composition en acides aminés totaux.

Table 4.5 Valeurs de DI rapportées pour d'autres sites d'études.

Site	Type	DI	Référence
Matériel source	plancton	1,0 à 1,5	Dauwe et al. (1999)
Mer du Nord	sédiments côtiers	-0,35 à 1,01	Dauwe et al. (1999)
Mer Méditerranée	sédiments pélagiques	-0,92 à -2,02	Dauwe et al. (1999)
Baie de Bengale	sédiments	-0,66 à -0,48	Unger et al. (2005a)
Baie de Bengale	SPM	-0,25 à 1,11	Unger et al. (2005a)
Fleuves Ob et Ienisseï, Sibérie	SPM	-0,32 à 1,41	Unger et al. (2005b)
Fleuves Ob et Ienisseï, Sibérie	sédiments	-2,94 à 0,24	Unger et al. (2005b)
Fleuves Ob et Ienisseï, Sibérie	matériels terrestres	0,4 et 0,59	Unger et al. (2005b)
Marge Ibérique Ouest - Portugal	canyon et pente adjacente	0,13 à -1,17	García et al. (2010)
Lac Zug, Suisse centrale	sédiments	-0,7 à 0,2	Meckler et al. (2004)
Sud-Ouest de Mazatlan, Mexique	pente continentale, SPM	1 à 1,52	Van Mooy et al. (2002)
Fleuve sibérien - Océan Arctique de l'Est	SPM	-1 à 1,5	Dittmar et al. (2001)
Chili central	sédiments de surface côtiers	-0,17 à 0,86	Pantoja et Lee (2003)
Chili central	sédiments profond côtiers	-0,49 à 0,62	Pantoja et Lee (2003)
Plateau continental au large de Concepción	sédiments de surface	-0,5 à 1,5 ~	Contreras et al. (2007)
Baie d'Ise (Japon)	eau de mer	-5,53 à -0,88	Yamashita et Tanoue (2003)
Baie de Banyuls-sur-Mer (Méditerranée N-O)	pièges à particules	-0,318 à 1,363	Medernach et al. (2001)
Au large du Chili Concepción	sédiments côtiers	0,207 à -0,910	Lomstein et al. (2006)
Marge Pakistan (Mer d'Arabie N-E)	sédiments	<0 (-1,5 à 0 ~)	Vandewiele et al. (2009)
Mer de Chine du Sud	pièges à particules	-0,1 à 0,6 ~	Gaye et al. (2009)
Mer de Chine du Sud	sédiments	-1,8 à 0,3 ~	Gaye et al. (2009)
Océan Austral le long du 170°W	interface eau-sédiment	-0,20 à -0,79	Ingalls et al. (2003)
Océan Austral le long du 170°W	sédiments	-2,28 à -0,70	Ingalls et al. (2003)
Océan Austral le long du 170°W	pièges à particules	0,54 à -0,21	Ingalls et al. (2003)
Mer d'Arabie - Océan indien du Nord	échantillons de surface	-1,4 à >1	Gaye-Haake et al. (2005)
Delta du Rhône, France	sédiments de surface	-0,4 à 0,1	Ce chapitre
Delta du Rhône, France	Macrodétritus	0,29	Chapitre 5
Rhône, Arles, France	SPM	-0,27	Bourgeois et al. (2011)

Cette forte réactivité se traduit par une dégradation intense en milieu marin, comme le souligne la diminution des valeurs du DI vers le large. Cette tendance est confirmée par un autre indice de dégradation de la matière organique, basé sur la dégradation de la chlorophylle-*a* (l'IP). Bien que les pigments chlorophylliens représentent une fraction mineure du carbone organique total, ils font partie des composés organiques les plus labiles (Wakeham et al., 1997; Lee et al., 2000). La proportion de chlorophylle-*a* non dégradée est donc un bon indicateur de l'état de fraîcheur de la matière organique. La covariance des bio-marqueurs terrestres (AG, Chl-*b*) avec les indices de dégradation de la matière organique (IP, DI) le long du transect S-O (**Figure 4.10A**) suggère une dégradation continue de la matière organique terrestre pendant son transport du fleuve jusqu'aux fonds marins et après sédimentation, comme l'illustre la **figure 4.11**.

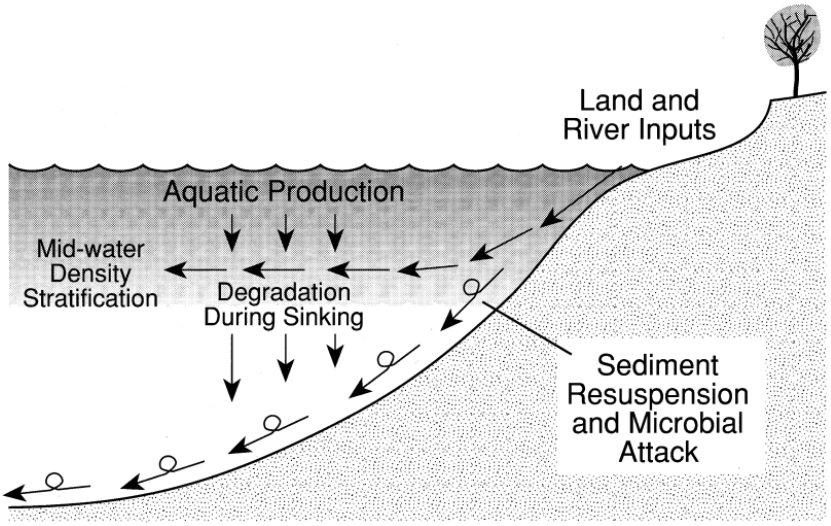


Figure 4.11. Résumé des principales sources et processus d'altération qui affectent la matière organique sédimentaire. Les principales sources initiales de matière organique sont issues de la production phytoplanctonique dans la zone photique et des plantes vasculaires sur les terres voisines. Les particules en suspension peuvent être transportées latéralement dans le panache de dilution du fleuve (stratification verticale des eaux). Les sédiments sont déplacés de la zone côtière aux plaines abyssales par des phénomènes de resuspension et de transport le long de la pente du plateau continental. La dégradation microbienne de la matière organique est intense dans la colonne d'eau et dans les sédiments de surface (D'après Meyers, 1997).

Selon Durrieu de Madron et al. (2000), 84% des apports totaux de carbone organique particulaire seraient consommés ou dégradés avant d'atteindre les sédiments. Par conséquent, la matière organique dérivée de sources terrestres et marines est d'autant plus dégradée que la colonne d'eau est profonde, et ceci en raison d'un temps de sédimentation plus long. De plus, la charge sédimentaire dans le panache de dilution diminue rapidement vers le large, ce qui se traduit par une diminution prononcée des taux de sédimentation vers le large (0,4 $cm.an^{-1}$ à proximité du prodelta, Miralles et al., 2005 et citations). Par conséquent, la matière organique contenue dans le premier demi centimètre de sédiment provient d'apports relativement récents dans la zone du prodelta, alors qu'une même couche de sédiment récolté sur le plateau continental intègrera des dépôts plus anciens, et par conséquent plus dégradés. Enfin, dans des environnements aussi fortement perturbés, les apports sédimentaires fluviatiles ne restent déposés que de manière transitoire puisque les vents violents et l'hydrodynamisme local induisent un remaniement intense des sédiments jusqu'à 60 m de profondeur (Ulses et al., 2008). Beaudouin et al. (2005) ont ainsi estimé que deux tiers de la matière organique initialement déposée dans le prodelta du Rhône pourraient être resuspendus. Cette succession d'événements de resuspension et de déposition augmente le temps de contact de la matière organique avec l'oxygène et favorise la dégradation aérobie (Newbold et al., 1982). Les

composés les plus labiles étant préférentiellement dégradés, la matière organique devient de plus en plus réfractaire à chaque nouvel événement de resuspension (Raymond et Bauer, 2001).

Les variations des signatures isotopiques des acides gras le long du transect côte-large reflètent clairement des processus de diagenèse précoce se déroulant dans la colonne d'eau et/ou à l'interface eau-sédiment. Ainsi, pour des marqueurs spécifiques terrestres (C24-C30 et $C_{18:2}$), l'enrichissement en C^{13} résulte très certainement d'un fractionnement isotopique lors de la dégradation, et non de la dilution du signal par du matériel marin, ces acides gras étant issus de sources exclusivement continentales. L'enrichissement isotopique des acides gras à longue chaîne au cours de la dégradation des détritus végétaux a été précédemment observé dans un système de type sol avec une augmentation progressive des valeurs de $\delta^{13}C$ lors de l'incorporation des détritus de feuilles d'érable dans les sols (Chikaraishi et Naraoka, 2006). De même, des données expérimentales montrent que les valeurs de $\delta^{13}C$ d'acides gras phytoplanctoniques s'enrichissent de quelques ‰ lorsqu'ils sont fortement dégradés (Sun et al., 2004). Ainsi, nos résultats montrent que les signatures isotopiques moléculaires doivent être interprétées en tenant compte des processus diagénétiques qui peuvent fortement modifier le signal source dont ils sont issus. Cependant, le mécanisme responsable de cette altération isotopique n'est pas encore décrit.

Dans cette étude, les acides gras spécifiques aux bactéries constituent une autre source d'information sur l'intensité des processus de dégradation. Ainsi, après normalisation des données par gramme de carbone organique, il apparaît que les acides gras issus de la biomasse bactérienne sont 1,7 fois plus abondants dans les sédiments du prodelta que sur le plateau continental (**Figure 4.8**). Ces fortes biomasses bactériennes à proximité de l'embouchure coïncident avec les taux de reminéralisation benthiques élevés mesurés *in situ* au cours de la même campagne océanographique (Cathalot et al., 2010) et suggèrent un lien entre les apports du Rhône et la réponse du compartiment bactérien benthique. Les biomarqueurs lipidiques ont déjà été utilisés pour mettre en évidence ce type de relation. Ainsi, une corrélation positive entre l'activité bactérienne et la distribution des composés labiles (AGPI et stérols) dans les sédiments a été observée en Atlantique Nord-Est, montrant que les bactéries benthiques répondent rapidement à un apport pulsé de matériel phytoplanctonique frais (Conte et al., 1995). Les bactéries synthétisent des acides gras spécifiques dont la signature isotopique dépend des sources de carbone organique qu'elles utilisent (Boschker et al., 1999) et des conditions environnementales (Teece et al., 1999). Dans le prodelta du Rhône, la signature isotopique des acides gras bactériens est appauvrie en C^{13}, ce qui confirme que les bactéries

dégradent principalement la matière terrestre, alors que vers le large les valeurs plus élevées de $\delta^{13}C$ (+6‰) démontrent l'utilisation de sources marines de matière organique. Des résultats similaires ont été observés dans l'estuaire d'Altamaha (Etats-Unis, Océan atlantique, Dai et Sun, 2007) et confirment que les bactéries benthiques peuvent dégrader efficacement la matière organique terrestre en dépit de son caractère plus réfractaire. Nous avons par ailleurs observé une corrélation positive entre les acides gras bactériens et le contenu en chlorophylle-*a* (p<0.001). Cette étroite relation associée aux signatures isotopiques des acides gras bactériens dans le prodelta suggère un couplage fort entre les apports organiques rhodaniens et l'intensité de l'activité microbienne dans les sédiments.

4.4.3 Qualité nutritionnelle de la matière organique sédimentaire et implications écologiques

D'un point de vue écologique, la matière organique sédimentaire représente une des principales ressources trophiques en milieu benthique. Sur substrat meuble, elle est à la base de l'écosystème détritique et est consommée par des déposivores de surface et de sub-surface. Sa qualité nutritionnelle sera donc définie par les notions de digestibilité et d'aptitude à satisfaire les besoins nutritionnels de la faune benthique. Ces deux paramètres peuvent être quantifiés par des mesures biochimiques. Ainsi l'approche de Mayer et al. (1995) permet d'évaluer la fraction des acides aminés biodisponibles (AAD), c'est-à-dire pouvant être assimilés par les invertébrés. Le dosage de composés essentiels (acides aminés, acides gras, vitamines…) permet quant à lui de mettre en évidence d'éventuelles carences. Contrairement à la quantité et à l'état de dégradation, la bio-disponibilité (AAD) et la qualité nutritionnelle (teneur en AGPIs) de la matière organique sédimentaire ne sont pas corrélées avec la distance à l'embouchure du Rhône (p>0,05, dans les deux cas). L'indice de digestibilité de la matière organique (AAD/AAT) est relativement constant (en moyenne 28%) dans la zone située sous l'influence du Rhône, à l'exception de la station N qui se distingue par un rapport plus faible (24,5%). Cette station est de plus caractérisée par les plus faibles teneurs en AGPIs.

L'analyse en composantes principales appliquée à notre jeu de données permet de mieux visualiser les relations entre la distribution spatiale des descripteurs de qualité et les différentes sources de matière organique (**Figure 4.10**). Ainsi, les stations situées dans la partie proximale du prodelta (A) et le plus au large (F) sont caractérisées par de la matière organique sédimentaire de meilleure digestibilité et valeur nutritionnelle, et ceci bien que ces deux stations diffèrent quant aux sources de ces apports. Le long du gradient orienté de

l'embouchure vers le large, on s'aperçoit que la qualité de la matière organique décroît sensiblement dans la partie distale du prodelta pour atteindre une valeur minimale à 6 km de l'embouchure, puis augmente à nouveau progressivement vers le large sur le plateau continental. La faible qualité de la matière organique dans la partie distale du prodelta pourrait s'expliquer par le fait que les apports de matière organique d'origine terrestre sont relativement faibles, comme indiqué par les taux d'accumulation moyens (Radakovitch et al., 1999), et sont plus dégradés qu'à proximité de l'embouchure. Dans cette zone, la pauvreté nutritionnelle de la matière organique, essentiellement terrestre (80%, Philippe Kerhervé com. pers.), résulte de la concordance de deux éléments : (1) les sédiments de surface intègrent des apports plus anciens qu'à l'embouchure et leur état de dégradation plus avancé a conduit à l'épuisement des fractions les plus labiles, (2) les entrées de matériel frais autochtone sont trop faibles pour compenser cette faible qualité biochimique. Plus au large, il est probable que l'augmentation de la qualité nutritionnelle soit liée à la sédimentation d'une partie du phytoplancton produit en surface même si nos résultats suggèrent que ces apports sont relativement limités d'un point de vue quantitatif.

Les AGPIs de la série des oméga 3, en particulier le DHA et l'EPA, sont essentiels pour la croissance et la reproduction des animaux (cf citations dans Goedkoop et al., 2000). Ces deux composés essentiels représentent presque 5% des acides gras contenus dans le sédiment à l'embouchure du fleuve. Le rapport DHA/EPA est de plus compris dans la gamme de valeurs (0,3-0,5) qui, selon Budge et al. (2000), est nécessaire pour assurer la croissance des jeunes stades de bivalves. Dans les sédiments, une petite fraction du carbone organique et de l'azote total est généralement contenue dans les acides aminés disponibles. Bien que cette fraction soit faible, elle peut être consommée très facilement par les microorganismes et la macrofaune (Mayer et al., 2008). Dans notre zone d'étude, la proportion de carbone sous forme d'acides aminés disponibles est non négligeable et indique une dominance de matière organique labile (Mayer et al., 2002). De même, la fraction d'azote « bio-disponible » (AAD-N%) dans les dépôts superficiels du prodelta se situe dans la limite supérieure des valeurs compilées par Mayer et al. (2008), pour des données issues de différentes régions côtières (AAD-N% = 2-10%). Parmi l'ensemble des acides aminés, seuls neuf composés sont dits essentiels pour les invertébrés marins, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent être synthétisés *de novo* par l'organisme et doivent être apportés par l'alimentation. De ce fait, la croissance des invertébrés benthiques dépend de la quantité d'acides aminés essentiels. Cette relation a pu être mise en évidence chez le polychète *Capitella* sp. I en présence de différentes sources de nourriture (Marsh et al., 1989). Dans notre étude, les acides aminés essentiels sont plus

abondants dans le prodelta que sur le plateau adjacent, ce qui indique à nouveau la bonne qualité nutritionnelle de la matière organique délivrée par le Rhône.

Ainsi, bien que les apports terrestres soient généralement considérés comme plus réfractaires que le carbone organique marin, le Rhône fournit des quantités importantes de matière organique particulaire dont la qualité biochimique, définie par sa labilité et la présence d'éléments essentiels (acides aminés et acides gras), est suffisamment bonne pour soutenir la diversité, la densité et la biomasse des communautés benthiques. Plusieurs études ont montré l'importance des détritus terrestres pour la chaîne alimentaire benthique marine (Darnaude et al., 2004) et pour la dynamique des communautés benthiques de macroinvertébrés sur la marge côtière dominée par le Rhône (Rosenberg et al., 2003; Salen-Picard et al., 2003). Néanmoins, le prodelta du Rhône est une zone active d'accumulation des apports fluviatiles où se déposent de façon transitoire des quantités massives de particules fines. Ce type d'environnements très dynamiques est plutôt caractérisé par des taxa adaptés (Salen-Picard et al., 2003; Hermand et al., 2008) et tolérants aux stress (Mojtahid et al., 2009; Goineau et al., 2011b). Les descripteurs biochimiques de la qualité de la matière organique dans la couche superficielle du sédiment ne sont donc pas suffisants pour expliquer à eux seuls la composition des communautés benthiques. D'autres paramètres environnementaux, comprenant les facteurs physiques et chimiques, doivent également être pris en considération afin d'expliquer les assemblages faunistiques benthiques.

4.5 Conclusions

Les principaux résultats apportés par ce chapitre ont permis de mettre en évidence des gradients d'origine et de qualité depuis l'embouchure du fleuve vers le large.

- L'empreinte des apports rhodaniens est nettement visible dans les sédiments du delta du Rhône, en direction du Sud-Ouest.
- Les apports du Rhône sont composés d'un mélange de matière organique provenant de différentes sources avec une forte contribution de matériel détritique issu de la dégradation des plantes terrestres (essentiellement en C3), et un apport plus faible de microalgues d'eau douce, essentiellement des diatomées.
- L'influence du Rhône est importante dans les dix premiers kilomètres, mais est encore observée sur le plateau continental (~ 21 km), comme indiqué par la présence d'acides gras à longue chaîne dérivés des plantes vasculaires et leurs signatures isotopiques en carbone stable.

- A proximité de l'embouchure, la matière organique est essentiellement terrigène et est efficacement utilisée par le compartiment bactérien. Les acides gras issus de la biomasse bactérienne sont effectivement abondants, corrélés positivement avec la fraction labile de la matière organique, et leur signature isotopique en carbone stable indique que les bactéries utilisent majoritairement le carbone terrestre. Sur le plateau adjacent, l'apport de matière organique autochtone marine et son utilisation préférentielle par les bactéries sont confirmés, mais le couplage entre les compartiments pélagique et benthique semble limité à cette période de l'année.
- Les indices de dégradation (DI et IP) ainsi que l'enrichissement isotopique des acides gras spécifiques aux apports continentaux indiquent un gradient de dégradation de la matière organique vers le large reflétant le dépôt rapide du matériel terrestre dans le prodelta, le faible mélange avec de la matière organique dérivée de sources marines et une dégradation intense à l'interface eau-sédiment.
- La matière organique particulaire apportée par le Rhône est relativement peu dégradée et labile, comme le suggèrent les valeurs de DI, la proportion élevée d'azote bio-disponible et la présence de composés essentiels pour les organismes benthiques (acides gras polyinsaturés et acides aminés essentiels).

De ces résultats préliminaires obtenus pendant une période de régime hydrologique faible découlent quelques interrogations. Puisque 81% des flux annuels de matière organique particulaire en suspension sont apportés par le Rhône pendant les événements épisodiques de crue (Pont, 1997), on pourrait s'attendre à ce que la quantité et la réactivité biochimique des apports rhodaniens fluctuent au cours du temps en fonction du régime hydrologique. En particulier, lors d'un événement de crue, la nature des apports fluviaux (matière organique dérivée du sol, de détritus de plantes vasculaires, de phytoplancton d'eau douce...) et leurs propriétés biochimiques devraient dépendre très étroitement des caractéristiques du bassin versant affecté et des sources de matière organique présente au moment considéré (efflorescence printanière, feuilles mortes en automne…). Ces interrogations seront traitées dans le chapitre 5 qui abordera la question de la signature biochimique du sédiment lors de deux types de crue.

Chapitre 5

Chapitre 5

Influence des événements de crue sur la composition de la matière organique sédimentaire et sur la structure des communautés microbiennes

5.1 Contexte de l'étude

Nous avons vu en **introduction** que les fleuves jouent un rôle majeur dans l'exportation de sédiments, de matière organique dissoute et particulaire, et de sels nutritifs des systèmes continentaux vers le milieu marin (McKee, 2003). Cependant, l'intensité des apports fluviatiles est variable dans le temps. Dans les systèmes deltaïques, des périodes de faibles débits alternent avec des conditions de forts régimes hydrologiques (c.-à-d. crue) (Wheatcroft et Borgeld, 2000). Les sédiments apportés en zone côtière lors des événements de crue peuvent être identifiés par : la présence de Béryllium 7 (radionucléides à vie courte associés aux apports terrestres; $t_{1/2}$ = 53,3 jours), peu de remaniements biologiques, des sédiments à granulométrie fine (pourcentage d'argile élevé), et une faible activité de Plomb 210 (voir citation dans Drexler et Nittrouer, 2008).

Plusieurs études signalent l'importance des crues sur les budgets annuels de sédiment dans le système deltaïque du Rhône (Pont, 1997; Maillet et al., 2006; Rolland, 2006; Bourrin et al., 2008). Approximativement 80% de la charge annuelle sédimentaire en suspension seraient exportés par le fleuve lors d'événements extrêmes (Pont, 1997). Ainsi, les épisodes de crue affectent fortement l'évolution morpho-bathymétrique de l'embouchure du Rhône et la croissance du prodelta (Marion et al., 2010b), zone de piégeage des sédiments et de la matière organique associée. Cependant, malgré l'importance des événements de crue dans la distribution des sédiments fluviatiles et de la matière organique vers l'environnement côtier, l'influence de ce type d'événements extrêmes sur la composition de la matière organique sédimentée est peu documentée. De même, l'étude de la réponse des communautés bactériennes à des apports massifs de matériel solide a jusqu'à présent été négligée. Lors de la crue de la Mulargia (Italie), Zoppini et al. (2010) ont observé des changements significatifs du métabolisme microbien (production, respiration, activités enzymatiques extracellulaires), mais sans changement majeur dans la composition des communautés bactériennes benthiques. Dans le système deltaïque du Rhône, seule une étude réalisée par Cathalot et al. (2010) a

montré une diminution rapide mais temporaire de la consommation d'oxygène et du recyclage par le compartiment benthique lors d'un événement de crue.

L'objectif du **chapitre 5** est donc de déterminer et de comparer l'impact des événements de crue sur la composition biochimique de la matière organique dans le système deltaïque du Rhône, et de tenter de répondre aux questions suivantes : Les dépôts de crue présentent-ils des caractéristiques biochimiques spécifiques ? Cette signature biochimique dépend-elle du type de crue ? La structure des communautés bactériennes benthiques est-elle influencée par les apports des crues ? Pour répondre à ces questions, je présenterai les résultats obtenus sur des sédiments récoltés pendant et à la suite de périodes de fort régime hydrologique.

5.2 Approche méthodologique

La campagne CHACCRA Bent-1 a permis de réaliser un échantillonnage au cours d'un épisode de crue (**Figure 5.1**). Cette campagne s'est déroulée du 25 mai au 9 juin 2008 pendant une période prolongée de forts débits du Rhône (débit maximal : 4000 $m^3.s^{-1}$). Le site a été échantillonné de nouveau en décembre 2008 au cours de la campagne CHACCRA Bent-2, qui s'est déroulée un mois après un événement de crue automnal (**Figure 5.2**). L'échantillonnage s'est déroulé du 30 novembre au 10 décembre 2008, pendant une période caractérisée par un débit liquide modéré du Rhône (débit journalier moyen : 1760 $m^3.s^{-1}$).

Figure 5.1 Panache de dilution du Rhône pendant la campagne océanographique CHACCRA Bent-1 (© R. Buscail).

Des carottes de sédiment ont été récoltées à 14 et à 7 stations respectivement au cours des deux campagnes. Ces stations, réparties dans la zone du prodelta et du plateau adjacent, sont situées à une distance de l'embouchure du Rhône comprise entre 1,9 et 33,8 km. Les conditions météorologiques difficiles du mois de décembre n'ont pas permis de suivre le plan

d'échantillonnage établi au printemps, ce qui explique le nombre réduit de stations échantillonnées à cette époque. Afin d'étudier l'influence des événements de crue sur les caractéristiques des sédiments, cinq stations réparties le long du transect longitudinal Sud-Ouest (A, B, C, D, et U), ainsi que la station marine de référence (J) ont donc été sélectionnées pour une description approfondie des caractéristiques biochimiques et de la structure des communautés microbiennes sur des colonnes sédimentaires de 10 cm d'épaisseur. Dans un souci de clarté, je présenterai principalement dans ce chapitre les résultats obtenus pour ces 6 stations. Les débits liquides pour les périodes concernées, ainsi que l'ordre de prélèvement des sédiments à ces stations, sont indiqués sur la **figure 5.2**.

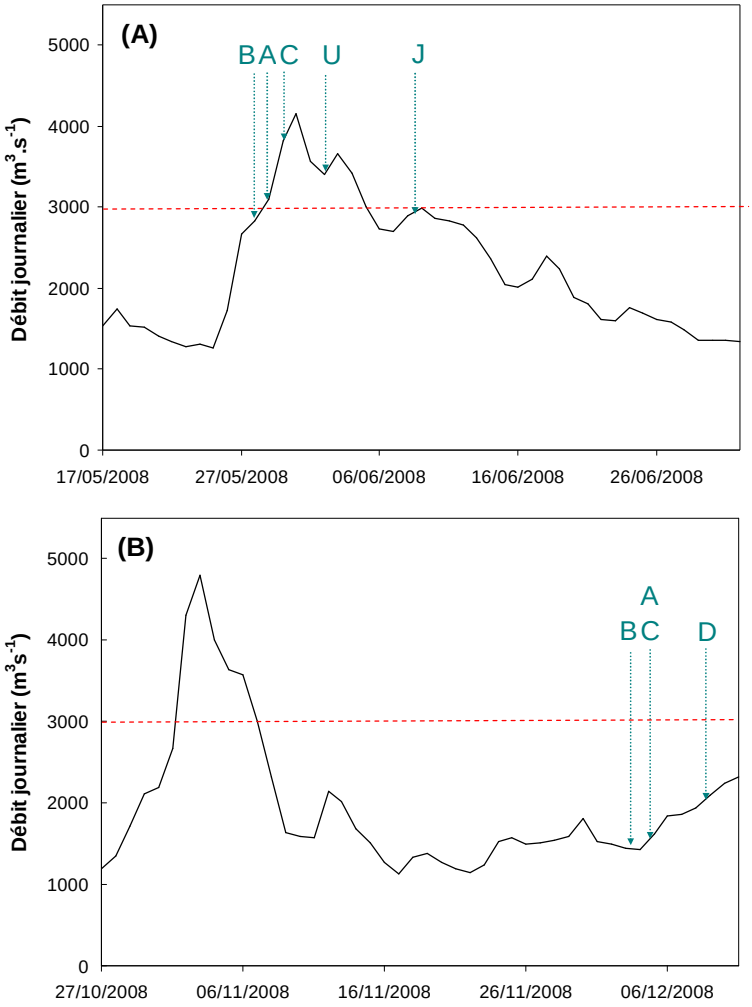


Figure 5.2 Débits journaliers moyens du Rhône pendant les campagnes océanographiques CHACCRA Bent-1, du 25 mai au 09 juin 2008 **(A)** et CHACCRA Bent-2, du 30 novembre au 10 décembre 2008 **(B)**. La ligne rouge en pointillé indique le seuil de crue. Les données de débits liquides du Rhône sont fournies par le serveur Inforhône de la compagnie Nationale du Rhône (CNR).

En juin, les stations ont été échantillonnées à différents moments de la crue : B, A et C pendant la phase montante de la crue, U pendant la phase de diminution du débit et J en fin de crue. Les résultats obtenus pour les autres stations échantillonnées (voir **table 3.1 chapitre 3**) seront présentés brièvement dans la première partie de la discussion.

Pour chaque station, trois carottes ont été découpées en 7 couches horizontales d'épaisseur variable : 0-0,5 ; 0,5-1 ; 1-2 ; 2-3 ; 3-5 ; 5-7 ; 7-10 cm. Seuls, les profils sédimentaires obtenus pour la carotte C1 seront présentés dans ce chapitre. Afin de répondre aux objectifs, les sédiments ont été caractérisés à l'aide des descripteurs biochimiques précédemment décrits (**Chapitre 3**) (pigments chlorophylliens, acides aminés totaux et disponibles, acides gras), de leur granulométrie, ainsi qu'à partir des données de carbone organique, d'azote total, de sucres et de lipides obtenues par R. Buscail du CEFREM (cf **Chapitre 4** pour la méthodologie). Les glucides ont été dosés par colorimétrie selon la méthode de Brink et al. (1960) et les lipides selon la méthode de Barnes et Blackstock (1973). En parallèle, j'ai étudié la structure des communautés bactériennes sous l'encadrement de Jean-François Ghiglione.

Afin d'interpréter les résultats du jeu de données, des interpolations, des traitements statistiques ainsi que des analyses multivariées ont été effectués. Dans un premier temps, des cartographies 2D correspondant aux profils verticaux le long du transect longitudinal Sud-Ouest ont été acquises à l'aide du logiciel SURFER®. Dans un deuxième temps, des analyses de classification ascendante hiérarchique (CAH) ont été réalisées dans le but de révéler la tendance de similarité des caractéristiques de la matière organique et des communautés microbiennes entre les différentes stations et couches sédimentaires d'intérêt, grâce aux logiciels R, XLSTAT® et Primer® respectivement. Dans un troisième temps, trois analyses canoniques des correspondances (ACC) ont été réalisées sous le logiciel Canoco® en utilisant tous les paramètres biochimiques comme des variables contraignant la diversité des communautés bactériennes. Enfin, une analyse en composante principale (ACP) a été effectuée en se focalisant sur les stations au débouché du Rhône afin d'identifier les variables environnementales contraignant le regroupement des stations et d'extraire une information synthétique.

5.3 Résultats

5.3.1 Caractéristiques globales du sédiment

Données granulométriques :

En juin 2008, l'analyse des profils sédimentaires des stations situées près de l'embouchure montre une brutale transition dans les caractéristiques granulométriques à 3 cm de profondeur (**Figure 5.3**). Les sédiments de surface sont composés presque exclusivement de particules fines de limons et d'argiles (97%). Ces vases terrigènes sont composées de limons et de particules argileuses qui représentent respectivement 30±4 et 67±4% du volume total des particules (n=4 ; 0 à 3 cm). Plus en profondeur, la fraction fine (<63µm) ne représente plus que 74±4% de la matrice sédimentaire et on observe une fraction plus grossière composée de particules sableuses (9 à 17%) (**Figure 5.4**). Les valeurs de d(0.5) indiquent qu'à l'exception des sédiments de surface de la station A, le prodelta est caractérisé par des sédiments légèrement plus grossiers (d(0,5) max =27,2 µm) que le plateau adjacent où les sédiments sont composés de vases fines (entre 6,8 et 16,7 µm).

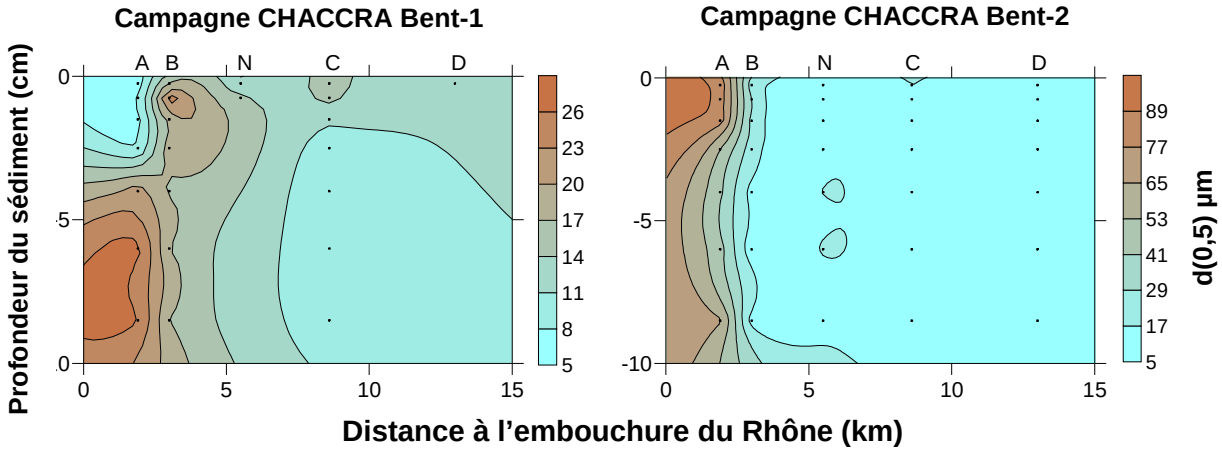


Figure 5.3 Profils granulométriques du diamètre médian des grains d(0,5) dans les sédiments du prodelta du Rhône et du plateau adjacent le long du transect en juin et décembre 2008. Le positionnement des stations et des couches sédimentaires sont indiqués par des points.

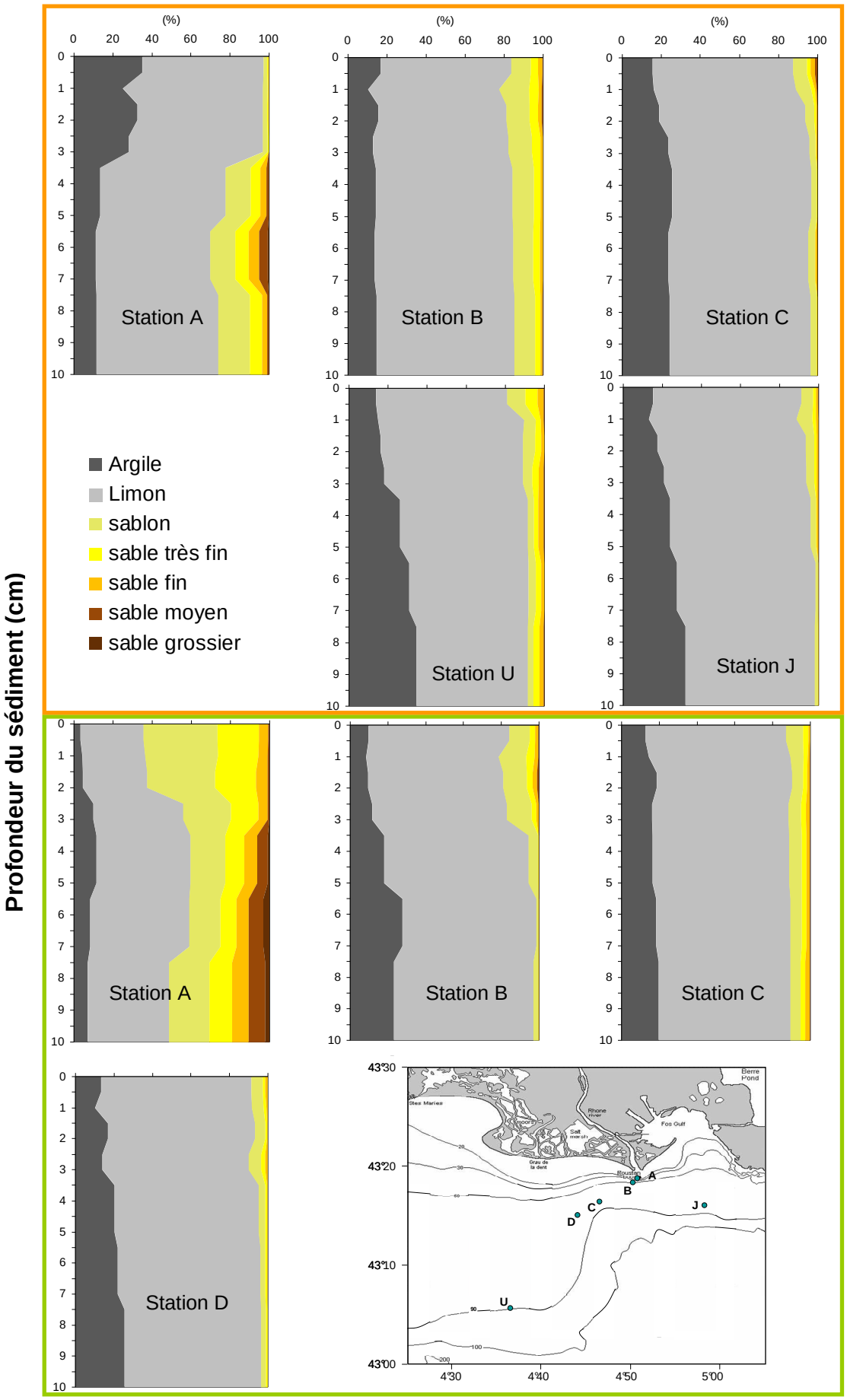


Figure 5.4 Composition granulométrique du sédiment dans les profils sédimentaires du prodelta du Rhône et du plateau adjacent, le long du transect S-O, en juin et décembre 2008.

En décembre 2008, les valeurs de d(0,5) indiquent un patron de distribution granulométrique classique avec des valeurs plus élevées dans le prodelta (d(0,5)= 83 µm au débouché du Rhône) et relativement homogènes sur l'ensemble du plateau adjacent (14,2 ±2,6 µm, n=21). On note cependant, qu'à proximité de l'embouchure du Rhône, la fraction des sables grossiers (>500µm) est plus importante dans les sédiments profonds que dans le dépôt de surface; respectivement 19,1% et 5,4% de la matrice sédimentaire (**Figure 5.4**). Dans ces sédiments, les limons (4 à 63 µm) sont majoritaires en profondeur mais représentent une part équivalente à celle des sablons (63 à 250 µm) en surface.

De manière générale, et cela pour les 2 périodes d'échantillonnage, les profils granulométriques montrent une diminution de la taille des grains avec la profondeur du sédiment à toutes les stations, à l'exception de la zone proximale du prodelta (**Figure 5.4**).

Distribution du carbone organique et de l'azote :

La teneur en carbone organique est comprise entre 0,7 et 2,3% de PS dans les sédiments récoltés en juin 2008 avec des valeurs maximales à l'embouchure (station A, couche 5-7cm) et minimales au large (station U, couche 7-10 cm) (**Figure 5.5**). En décembre 2008, on retrouve des teneurs en carbone organique comparables à celles mesurées au printemps 2008 pour les stations du large et relativement homogènes sur l'ensemble de la colonne sédimentaire (e.g. station N : 1,0 à 1,38% en juin 2008 et 1,12 à 1,41% en décembre 2008). Par contre, dans le prodelta les dix premiers centimètres de sédiment présentent une forte hétérogénéité avec des teneurs comprises entre 1 et 4% PS (**Figure 5.5**). Il est à noter que pour cette période, les valeurs minimales et maximales sont observées pour la couche 5-7cm des stations B et A respectivement.

Les teneurs en azote dans les sédiments du transect longitudinal Sud-Ouest présentent des tendances similaires à celles observées pour le carbone organique pendant les 2 campagnes. Les teneurs en azote total les plus élevées sont mesurées dans les sédiments profonds du prodelta et sont respectivement de 0,23 et 0,28% PS en juin et décembre (**Figure 5.5**). À l'embouchure du Rhône, les sédiments de surface sont 40 à 50% plus appauvris en azote total que les dépôts sous-jacents.

Sur l'ensemble des profils sédimentaires, les rapports C/N oscillent entre 10,4 et 20,0 en juin et entre 7,0 et 28,2 en décembre 2008 (**Figure 5.5**). Au printemps, les rapports C/N les plus élevés sont mesurés dans les sédiments de surface proches de l'embouchure (station A : 20,0) et à mi-profondeur dans les sédiments du plateau adjacent (station C : 18,7). En

automne, les valeurs de C/N sont plus élevées dans le prodelta (station A, couche 0-0,5cm : 28,2) et tendent à diminuer vers le large.

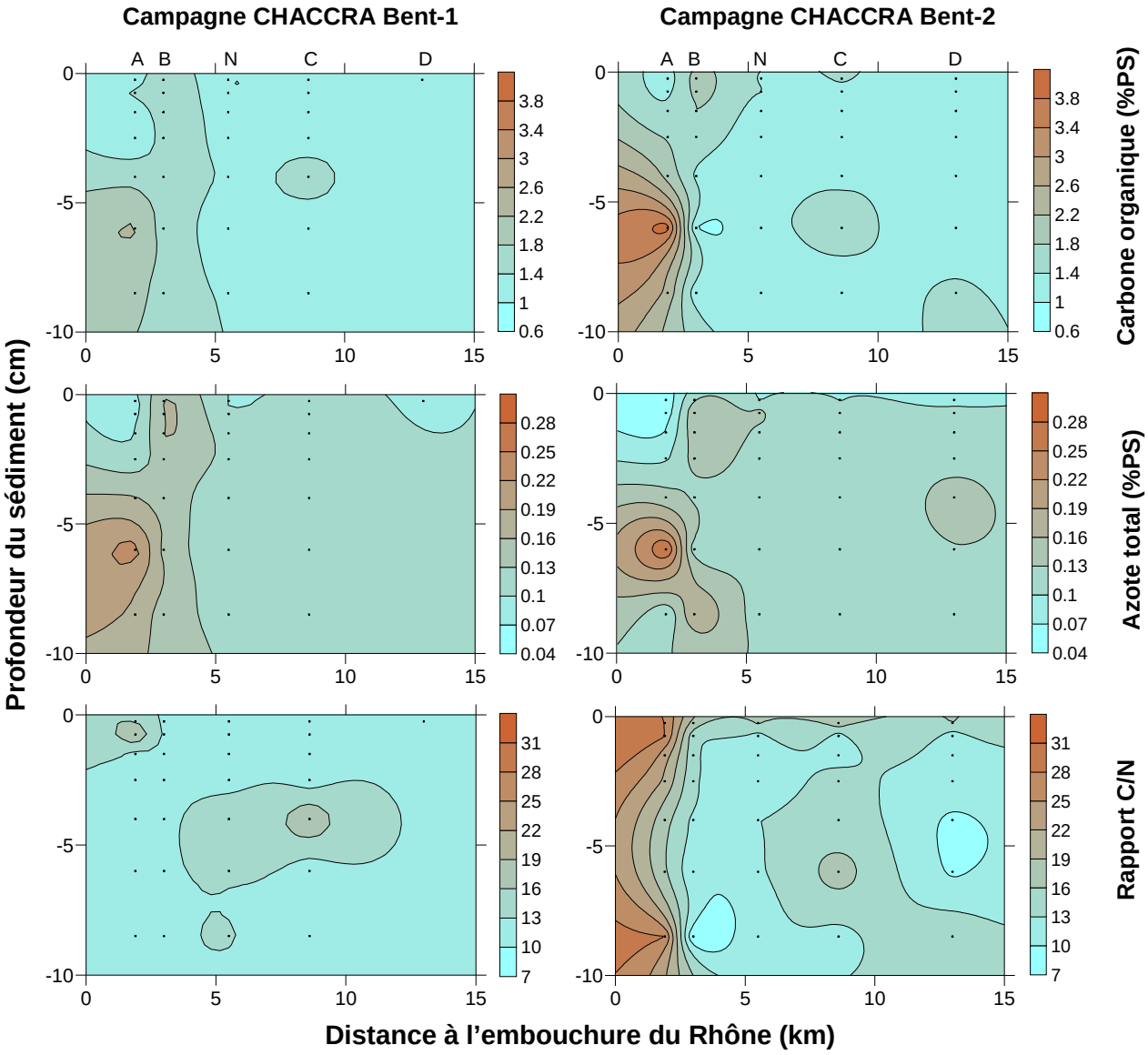


Figure 5.5 Profils de carbone organique, d'azote total, et du rapport C/N dans les sédiments du prodelta du Rhône et du plateau adjacent le long du transect en juin et décembre 2008.

La **table 5.1** présente les coefficients de corrélation de Pearson obtenus à partir des caractéristiques biochimiques des profils sédimentaires récoltés pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 et Bent-2. Cette matrice de corrélation met en évidence que l'ensemble des paramètres est significativement corrélé avec la distance à l'embouchure du Rhône et la profondeur de la colonne d'eau. Lors du **chapitre 4**, les caractéristiques quantitatives présentaient également des gradients de l'embouchure vers le large, indiquant une forte influence des apports rhodaniens dans le système deltaïque du Rhône. D'autre part, les différents constituants de la matière organique (lipides, sucres, acides aminés, pigments et

acides gras) sont significativement corrélés avec le carbone organique que ce soit en juin ou décembre 2008, ce qui indique que leur patron de distribution est fortement dépendant de celui du carbone organique. Afin de s'affranchir des auto-corrélations et de s'intéresser à la proportion de chaque descripteur dans le pool de matière organique, les concentrations des différents constituants de la matière organique sont normalisées par le carbone organique. Ainsi, la normalisation des concentrations par le carbone organique permet de supprimer l'effet de dilution par la fraction inorganique de la matière.

Table 5.1 Coefficients de corrélation de Pearson sur les données biochimiques des sédiments récoltés **(A)** aux stations A, B, C, U et J pendant la campagne CHACCRA Bent-1 et **(B)** aux stations A, B, C, et D pendant la campagne CHACCRA Bent-2.

(A)

	Prof.	Distance	Ctot	Corg	Ntot	Lipides	Sucres	AAT	AAD	Chl-*a*	Chl-*b*	Chl-*c*	Phéo-*a*	AG
Prof.	1.000	**0.724**	**-0.643**	**-0.684**	**-0.634**	**-0.687**	**-0.504**	**-0.656**	**-0.678**	**-0.789**	**-0.710**	**-0.639**	**-0.537**	**-0.747**
Distance	**0.724**	1.000	**-0.616**	**-0.690**	**-0.606**	**-0.651**	**-0.444**	**-0.569**	**-0.533**	**-0.491**	**-0.424**	**-0.399**	**-0.477**	**-0.503**
Ctot	**-0.643**	**-0.616**	1.000	**0.505**	**0.494**	0.306	**0.432**	**0.460**	**0.412**	**0.500**	**0.559**	**0.373**	**0.248**	**0.524**
Corg	**-0.684**	**-0.690**	**0.505**	1.000	**0.911**	**0.832**	**0.749**	**0.897**	**0.875**	**0.751**	**0.687**	**0.634**	**0.793**	**0.821**
Ntot	**-0.634**	**-0.606**	**0.494**	**0.911**	1.000	**0.899**	**0.791**	**0.975**	**0.949**	**0.807**	**0.751**	**0.700**	**0.876**	**0.894**
Lipides	**-0.687**	**-0.651**	0.306	**0.832**	**0.899**	1.000	**0.688**	**0.910**	**0.922**	**0.833**	**0.742**	**0.700**	**0.840**	**0.863**
Sucres	**-0.504**	**-0.444**	**0.432**	**0.749**	**0.791**	**0.688**	1.000	**0.775**	**0.747**	**0.641**	**0.616**	**0.550**	**0.684**	**0.720**
AAT	**-0.656**	**-0.569**	**0.460**	**0.897**	**0.975**	**0.910**	**0.775**	1.000	**0.980**	**0.850**	**0.810**	**0.726**	**0.898**	**0.940**
AAD	**-0.678**	**-0.533**	**0.412**	**0.875**	**0.949**	**0.922**	**0.747**	**0.980**	1.000	**0.872**	**0.793**	**0.759**	**0.904**	**0.931**
Chl-*a*	**-0.789**	**-0.491**	**0.500**	**0.751**	**0.807**	**0.833**	**0.641**	**0.850**	**0.872**	1.000	**0.891**	**0.900**	**0.787**	**0.938**
Chl-*b*	**-0.710**	**-0.424**	**0.559**	**0.687**	**0.751**	**0.742**	**0.616**	**0.810**	**0.793**	**0.891**	1.000	**0.648**	**0.625**	**0.933**
Chl-*c*	**-0.639**	**-0.399**	**0.373**	**0.634**	**0.700**	**0.700**	**0.550**	**0.726**	**0.759**	**0.900**	**0.648**	1.000	**0.817**	**0.770**
Phéo-*a*	**-0.537**	**-0.477**	**0.248**	**0.793**	**0.876**	**0.840**	**0.684**	**0.898**	**0.904**	**0.787**	**0.625**	**0.817**	1.000	**0.829**
AG	**-0.747**	**-0.503**	**0.524**	**0.821**	**0.894**	**0.863**	**0.720**	**0.940**	**0.931**	**0.938**	**0.933**	**0.770**	**0.829**	**1.000**

(B)

	Prof.	Distance	Ctot	Corg	Ntot	Lipides	Sucres	AAT	AAD	Chl-*a*	Chl-*b*	Chl-*c*	Phéo-*a*	AG
Prof.	1.000	**0.836**	0.158	**-0.535**	-0.029	-0.361	-0.293	-0.362	-0.195	**-0.781**	**-0.833**	**-0.711**	**-0.199**	**-0.543**
Distance	**0.836**	1.000	**0.026**	**-0.471**	-0.122	-0.317	-0.296	**-0.424**	-0.254	**-0.757**	**-0.672**	**-0.615**	**-0.322**	**-0.495**
Ctot	0.158	0.026	1.000	**0.398**	**0.762**	**0.405**	**0.412**	**0.450**	**0.465**	**0.157**	**0.103**	0.126	**0.060**	**0.301**
Corg	**-0.535**	**-0.471**	**0.398**	1.000	**0.641**	**0.939**	**0.656**	**0.861**	**0.752**	**0.798**	**0.680**	**0.812**	**0.572**	**0.794**
Ntot	-0.029	**-0.122**	**0.762**	**0.641**	1.000	**0.673**	**0.457**	**0.657**	**0.656**	**0.430**	**0.249**	**0.407**	**0.340**	**0.486**
Lipides	-0.361	-0.317	**0.405**	**0.939**	**0.673**	1.000	**0.655**	**0.869**	**0.805**	**0.675**	**0.534**	**0.684**	**0.573**	**0.773**
Sucres	-0.293	-0.296	**0.412**	**0.656**	**0.457**	**0.655**	1.000	**0.635**	**0.576**	**0.503**	**0.332**	**0.490**	**0.384**	**0.560**
AAT	-0.362	**-0.424**	**0.450**	**0.861**	**0.657**	**0.869**	**0.635**	1.000	**0.955**	**0.807**	**0.545**	**0.781**	**0.767**	**0.920**
AAD	-0.195	**-0.254**	**0.465**	**0.752**	**0.656**	**0.805**	**0.576**	**0.955**	1.000	**0.702**	**0.423**	**0.696**	**0.777**	**0.873**
Chl-*a*	**-0.781**	**-0.757**	**0.157**	**0.798**	**0.430**	**0.675**	**0.503**	**0.807**	**0.702**	1.000	**0.847**	**0.963**	**0.689**	**0.868**
Chl-*b*	**-0.833**	**-0.672**	0.103	**0.680**	**0.249**	**0.534**	**0.332**	**0.545**	**0.423**	**0.847**	1.000	**0.844**	**0.401**	**0.689**
Chl-*c*	**-0.711**	**-0.615**	0.126	**0.812**	**0.407**	**0.684**	**0.490**	**0.781**	**0.696**	**0.963**	**0.844**	1.000	**0.746**	**0.819**
Phéo-*a*	**-0.199**	**-0.322**	0.060	**0.572**	**0.340**	**0.573**	**0.384**	**0.767**	**0.777**	**0.689**	**0.401**	**0.746**	1.000	**0.677**
AG	**-0.543**	**-0.495**	0.301	**0.794**	**0.486**	**0.773**	**0.560**	**0.920**	**0.873**	**0.868**	**0.689**	**0.819**	**0.677**	1.000

En gras, valeurs significatives (hors diagonale) au seuil alpha=0,05. *Abréviations* : Prof. = profondeur de la colonne d'eau, Distance = distance à l'embouchure du Rhône, Ctot = carbone total, Corg = carbone organique, Ntot = azote total, AAT et AAD = acides aminés totaux et disponibles, Chl-*a*, -*b*, -*c* = chlorophylles-*a*, -*b* et –*c*, Phéo-*a* = phéopigments-*a*, AG = acides gras.

5.3.2 Distribution des pigments chlorophylliens et de leurs produits de dégradation

La **figure 5.6** présente les concentrations en pigments chlorophylliens (chlorophylles-*a* et -*b*), et l'indice pigmentaire (IP) dans les profils sédimentaires des stations situées le long du transect longitudinal Sud-Ouest.

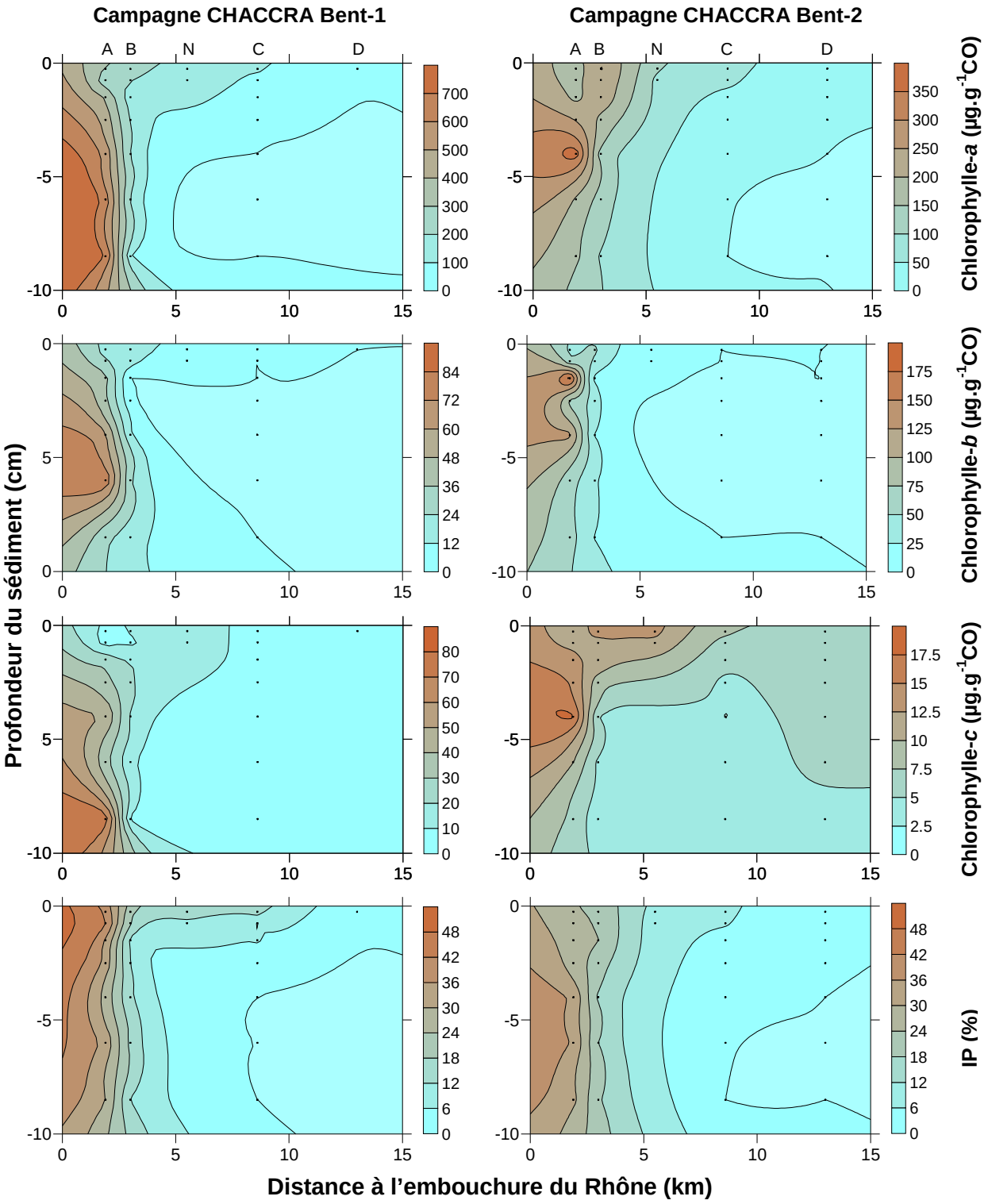


Figure 5.6 Profils des chlorophylles-*a*,-*b*,-*c* et de l'indice pigmentaire (IP) dans les sédiments du prodelta du Rhône et du plateau adjacent le long du transect en juin et décembre 2008 (à noter les différentes échelles).

Les teneurs en chlorophylle-*a*, après normalisation par le carbone organique, sont maximales dans la zone du prodelta du Rhône avec des valeurs de 707 µg.g^{-1} Corg (station A, couche 7-10 cm) et 375 µg.g^{-1} Corg (station A, couche 3-5 cm) en juin et décembre 2008,

respectivement (**Figure 5.6**) et minimales sur le plateau adjacent, voire nulles dans les couches profondes (stations U et D). En juin, la teneur en chlorophylle-*a* dans les sédiments de surface diminue significativement vers le large (p<0,05) et atteint une valeur minimale de 8,7 µg.g^{-1} Corg (station U). Au large (station U, 33,8 km), l'influence du panache rhodanien ne se fait plus ressentir puisque les concentrations mesurées dans les sédiments de surface sont approximativement 10 fois plus faibles qu'à la station marine de référence (J). En décembre 2008, les sédiments de surface à proximité de l'embouchure présentent des concentrations plus faibles en chlorophylle-*a* (moyenne de 185 ± 8,7 µg.g^{-1} Corg) comparativement aux sédiments sous-jacents. Sur le plateau adjacent, les teneurs en chlorophylle-*a* sont plus élevées en surface et diminuent avec la profondeur du sédiment.

Le long du transect longitudinal S-O, c'est à l'embouchure du Rhône que les valeurs de l'indice pigmentaire sont les plus élevées au printemps (0-0,5 cm : 44,1%) alors qu'en automne on observe les valeurs les plus élevées en profondeur (5-7 cm : 35,2%). Ces valeurs indiquent que plus de 56 % de la chlorophylle-*a* est présente sous forme de produits de dégradation (**Figure 5.6**). De manière générale, la quasi-totalité des pigments chlorophylliens est dégradée dans les sédiments du plateau adjacent avec moins de 15 % de chlorophylle-*a* non dégradée. Dans les sédiments de surface, l'indice pigmentaire est négativement corrélé avec la distance à l'embouchure (p<0,05) pour les deux campagnes et les isoclines montrent une augmentation de l'état de dégradation de la fraction pigmentaire avec la profondeur du sédiment.

La **figure 5.7** représente l'indice pigmentaire (IP) en fonction de la teneur en chlorophylle-*a* dans les profils sédimentaires. L'IP est positivement corrélé avec la concentration en chlorophylle-*a* en juin (R^2=0,72 ; p<0,0001, 5 stations, n=35) et décembre 2008 (R^2=0,86 ; p<0,0001, 4 stations, n=28). Dans les sédiments les plus exposés à l'influence du Rhône la chlorophylle-*a* est généralement plus abondante et moins dégradée. Cependant, une caractéristique particulière est observée pour les couches de surface de la station A récoltées en juin 2008 (cercle bleu sur la figure) avec la présence de chlorophylle-*a* en faible concentration, mais peu dégradée.

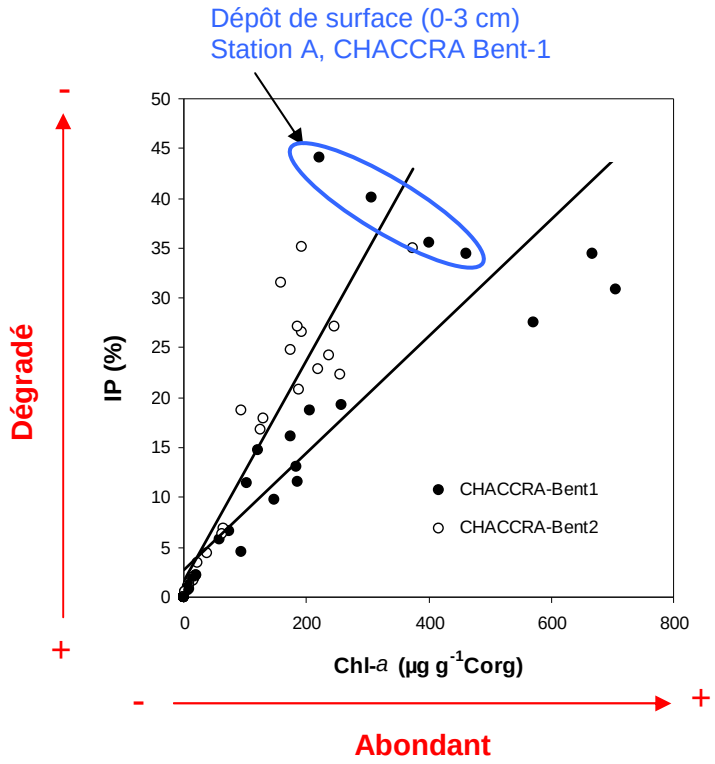


Figure 5.7 Corrélations entre les valeurs de l'indice pigmentaire (IP %) et les concentrations en chlorophylle-*a* le long du transect dans la colonne sédimentaire en juin et décembre 2008.

La chorophylle-*c* (**Figure 5.6**) est présente dans toutes les couches sédimentaires en faible quantité et à toutes les stations (campagnes Bent-1 et Bent-2 comprises). Pendant les deux périodes d'échantillonnage, des concentrations maximales sont observées à proximité de l'embouchure du Rhône en profondeur (78,6 et 17,9 µg.g^{-1} Corg en juin et décembre respectivement) alors que les valeurs minimales sont relevées dans les sédiments de subsurface un peu plus au large (station C : 2,4 et 3,3 µg.g^{-1} Corg en juin et décembre respectivement). Au printemps, la concentration en chlorophylle-*c* dans les sédiments superficiels de la station marine de référence est 1,8 à 4,2 fois plus élevée que celles des stations situées sur le transect longitudinal Sud-Ouest (**Figure 5.6**).

Des teneurs significatives de chlorophylle-*b* n'ont pu être mises en évidence que dans les sédiments situés à moins de 3 km de l'embouchure du fleuve (stations A et B) en décembre et un peu plus au large en juin dans les sédiments de surface (station C, 8,6 km) (**Figure 5.6**). Au débouché du Rhône (station A), les concentrations en chl-*b* sont comprises entre 19,0 et 82,5 µg.g^{-1} Corg en juin et 46,3 et 186,0 µg.g^{-1}Corg en décembre avec des valeurs maximales en subsurface (à 5-7 cm et 1-2 cm de profondeur, respectivement) et minimales en surface (0-0,5 cm). La chlorophylle-*b* n'a pas été détectée dans les sédiments de la station marine de référence.

5.3.3 Concentrations et composition de la fraction protéique

Dans les sédiments de surface, les concentrations en acides aminés totaux (AAT) normalisées par gramme de carbone organique ne diminuent pas avec l'éloignement à l'embouchure pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 et Bent-2 (p>0,05). Les concentrations sont relativement uniformes le long du transect longitudinal Sud-Ouest (en moyenne 194±12 $\mu g.g^{-1}$ Corg en juin et 198±25 $\mu g.g^{-1}$ Corg en décembre), à l'exception des sédiments de la station B en juin qui contiennent 1,5 fois plus d'acides aminés totaux et de ceux de la station A en décembre qui en contiennent 2 fois moins (**Figure 5.8**).

À l'embouchure du fleuve, les profils sédimentaires présentent des irrégularités de concentrations en AAT dans les premiers centimètres de sédiment avec des valeurs 4 et 6 fois plus faibles que celles mesurées dans les sédiments de subsurface, pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 et Bent-2, respectivement. Ceci indique que, dans les sédiments récemment déposés à l'embouchure, la matière organique est appauvrie en acides aminés en comparaison des dépôts antérieurs. De manière générale, la proportion du carbone organique contenu dans la fraction protéique est relativement faible (3,6 à 16%) comparée à celle de l'azote total (12 à 73%), et est du même ordre de grandeur pour les deux périodes d'échantillonnage (**Table 5.2**). Sur l'ensemble des profils sédimentaires, la part d'azote total contenu dans la fraction protéique oscille entre 22,1 et 55,8% au printemps et entre 12,0 et 73,0% en automne, ce qui signifie qu'une part très importante de l'azote total se trouve sous forme protéique.

Dans les sédiments récoltés au cours des campagnes CHACCRA Bent-1 et Bent-2, les profils d'acides aminés sont similaires à ce qui avait été observé pour une situation de référence (avril 2007), avec l'acide aspartique et la glycine comme acides aminés dominants (>15%, **Figure 5.9**). La lysine, l'arginine, l'isoleucine, la phénylalanine, la tyrosine et la taurine ne dépassent pas les 5% des acides aminés totaux dans les sédiments récoltés au cours des 2 campagnes. La contribution relative des différents acides aminés est relativement constante dans les sédiments étudiés, les coefficients de variations sont aux alentours des 6% excepté pour la tyrosine et la taurine qui présentent des valeurs élevées.

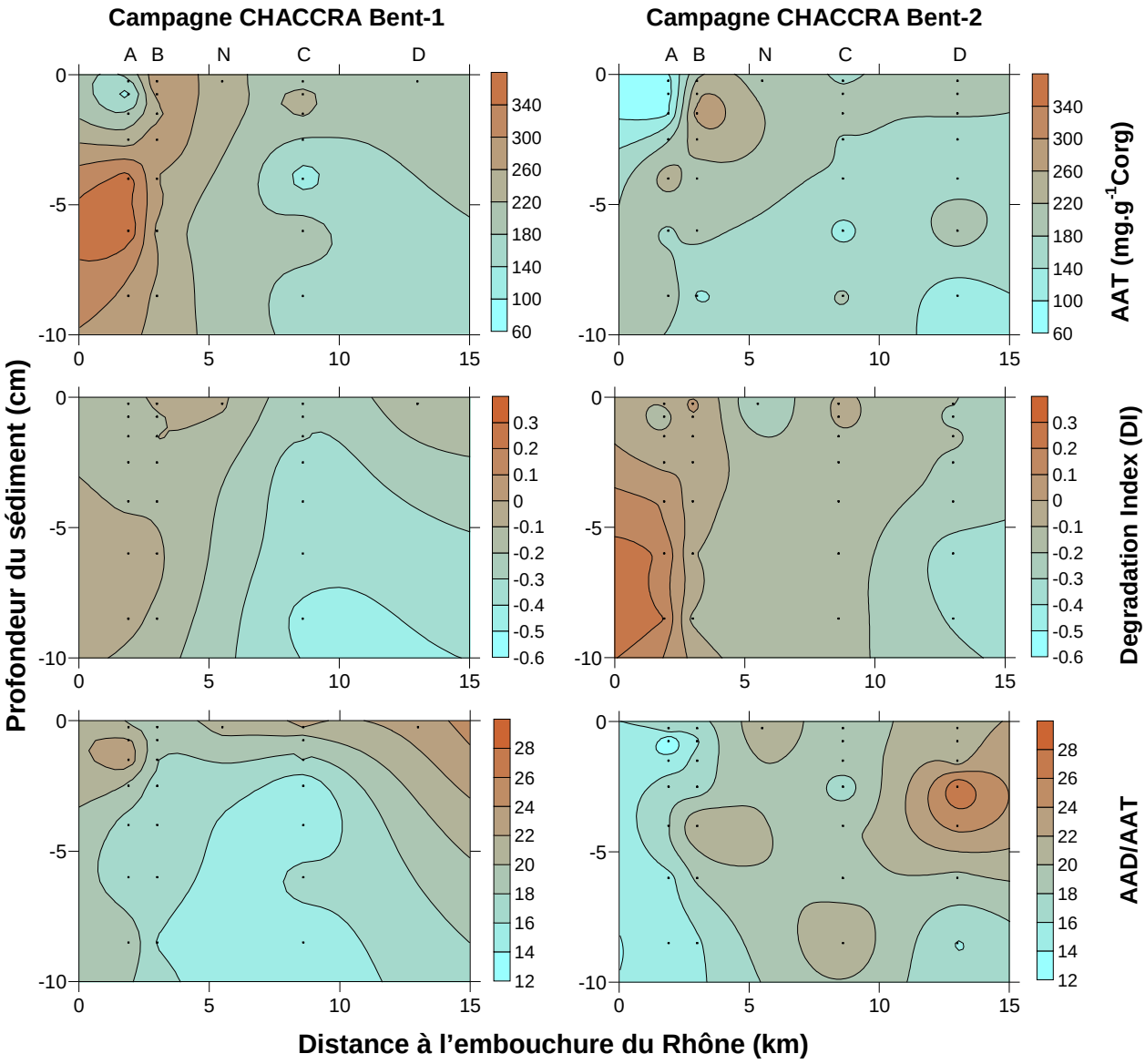


Figure 5.8 Profils sédimentaires des acides aminés totaux (AAT), de l'indice de dégradation (DI) et du rapport AAD/AAT le long du transect en juin et décembre 2008.

L'indice proposé par Dauwe et Middleburg (1998) pour estimer l'état de dégradation (DI) de la fraction protéique présente des valeurs maximales dans le prodelta du Rhône (juin 2008, station A, couche 5-7 cm : DI=0,002 ; décembre 2008, station A, couche 7-10 cm : DI=0,204) et minimales aux stations situées plus au large (**Figure 5.8**), traduisant un état de dégradation plus avancé au large. Nous avons vu dans le **chapitre 4** que, dans une situation de référence caractérisée par un régime hydrologique faible, cet indice diminuait de manière significative avec la distance à l'embouchure dans les sédiments de surface (p=0,0004, 7 stations, n=20). Cette tendance n'est pas observée pour les deux campagnes de 2008 (p>0,05). À proximité de l'embouchure du Rhône (station A), les valeurs de DI sont plus négatives en surface (DI= -0,13 et -0,09 en juin et décembre respectivement) que dans les sédiments

profonds (DI= -0,07 et 0,20). Cela signifie que les sédiments nouvellement déposés présentent un état de dégradation légèrement plus avancé que les sédiments antérieurs. Les valeurs de DI sont positivement corrélées avec la teneur en carbone organique, en lipides, en pigments non dégradés et avec l'indice pigmentaire (IP) (p<0,05 dans tous les cas ; **Table 5.3**).

Table 5.2 Concentrations en AAT, AAD, contribution des AAT et AAD au pool de carbone organique et azote total, rapport AAD/AAT et indice de dégradation (DI) dans les profils sédimentaires en juin et décembre 2008.

	Station	Couche	AAT (mg.g^{-1}Corg)	AAT-C %	AAT-N %	AAD (mg.g^{-1}Corg)	AAD-C %	AAD-N %	AAD/AAT	DI
Campagne CHACCRA Bent-1	A	0-0.5 cm	182.3	7.8	34.5	35.8	1.6	6.6	19.6	-0.13
		0.5-1 cm	118.6	5.1	30.4	26.7	1.2	6.6	22.5	-0.19
		1-2 cm	188.9	8.1	28.6	44.2	1.9	6.4	23.4	-0.13
		2-3 cm	238.0	10.2	32.1	46.5	2.0	6.0	19.5	-0.13
		3-5 cm	357.3	15.4	55.8	61.6	2.7	9.3	17.3	-0.13
		5-7 cm	369.8	15.9	53.3	61.5	2.7	8.5	16.6	0.00
		7-10 cm	287.4	12.3	46.0	56.7	2.5	8.8	19.7	-0.07
	B	0-0.5 cm	304.7	13.0	48.0	58.6	2.5	8.8	19.2	-0.08
		0.5-1 cm	278.3	11.9	45.0	52.6	2.3	8.1	18.9	-0.11
		1-2 cm	250.4	10.7	38.6	45.3	2.0	6.7	18.1	-0.10
		2-3 cm	293.6	12.5	47.1	49.6	2.1	7.6	16.9	-0.13
		3-5 cm	257.7	11.0	41.5	45.1	1.9	6.9	17.5	-0.12
		5-7 cm	240.8	10.3	38.9	40.8	1.8	6.3	16.9	-0.08
		7-10 cm	249.8	10.7	41.2	39.2	1.7	6.2	15.7	-0.13
	C	0-0.5 cm	192.6	8.1	32.6	43.9	1.9	6.9	22.8	-0.29
		0.5-1 cm	235.2	9.9	36.9	42.5	1.8	6.3	18.1	-0.30
		1-2 cm	226.3	9.6	32.1	41.0	1.8	5.6	18.1	-0.29
		2-3 cm	176.7	7.5	25.7	25.4	1.1	3.5	14.4	-0.36
		3-5 cm	121.6	5.1	29.2	17.1	0.7	3.9	14.1	-0.36
		5-7 cm	202.4	8.5	29.3	33.9	1.5	4.6	16.7	-0.35
		7-10 cm	161.5	6.8	25.6	23.9	1.0	3.6	14.8	-0.43
	U	0-0.5 cm	210.6	8.9	31.6	38.1	1.6	5.5	18.1	-0.30
		0.5-1 cm	154.6	6.5	26.5	37.2	1.6	6.1	24.1	-0.33
		1-2 cm	174.2	7.3	25.6	39.1	1.7	5.4	22.4	-0.37
		2-3 cm	187.3	7.9	26.3	44.1	1.9	5.9	23.6	-0.43
		3-5 cm	168.0	7.1	27.2	42.2	1.8	6.5	25.1	-0.34
		5-7 cm	162.2	6.8	22.1	36.9	1.6	4.7	22.7	-0.46
		7-10 cm	165.3	6.9	22.8	24.7	1.1	3.2	14.9	-0.55
	J	0-0.5 cm	189.7	8.0	32.3	39.5	1.7	6.6	20.8	-0.12
		0.5-1 cm	198.2	8.4	27.9	37.8	1.6	5.2	19.1	-0.20
		1-2 cm	145.2	6.1	27.8	28.3	1.2	5.2	19.5	-0.26
		2-3 cm	174.1	7.4	28.5	34.2	1.5	5.3	19.6	-0.25
		3-5 cm	159.6	6.7	25.0	30.7	1.3	4.5	19.2	-0.30
		5-7 cm	167.5	7.0	26.9	27.6	1.2	4.3	16.5	-0.36
		7-10 cm	134.5	5.6	23.4	18.6	0.8	3.1	13.8	-0.43
Campagne CHACCRA Bent-2	A	0-0.5 cm	88.6	3.8	31.5	15.9	0.7	5.5	17.9	-0.09
		0.5-1 cm	83.4	3.6	30.0	10.0	0.4	3.5	12.0	-0.14
		1-2 cm	94.3	4.0	28.2	14.0	0.6	4.1	14.9	-0.08
		2-3 cm	176.3	7.6	48.0	30.0	1.3	8.0	17.0	-0.02
		3-5 cm	241.2	10.4	52.4	43.3	1.9	9.2	18.0	0.09
		5-7 cm	175.6	7.6	36.5	27.1	1.2	5.5	15.4	0.18
		7-10 cm	206.3	8.9	73.0	30.1	1.3	10.4	14.6	0.20
	B	0-0.5 cm	223.7	9.6	51.1	37.9	1.6	8.4	17.0	0.02
		0.5-1 cm	249.4	10.7	44.4	39.5	1.7	6.8	15.9	-0.01
		1-2 cm	277.4	11.9	49.5	47.3	2.0	8.2	17.0	-0.01
		2-3 cm	238.8	10.2	41.7	39.7	1.7	6.7	16.6	-0.01
		3-5 cm	195.1	8.4	30.7	43.1	1.9	6.6	22.1	-0.05
		5-7 cm	191.2	8.2	26.5	35.4	1.5	4.7	18.5	-0.09
		7-10 cm	134.9	5.8	12.0	21.3	0.9	1.8	15.8	-0.13
	C	0-0.5 cm	173.3	7.4	39.5	32.3	1.4	7.1	18.6	-0.08
		0.5-1 cm	196.8	8.4	29.0	37.7	1.6	5.4	19.1	-0.09
		1-2 cm	196.4	8.4	30.1	38.6	1.7	5.7	19.6	-0.11
		2-3 cm	177.0	7.5	32.3	29.5	1.3	5.3	16.7	-0.12
		3-5 cm	176.6	7.5	31.1	35.2	1.5	6.0	19.9	-0.14
		5-7 cm	130.2	5.5	29.4	24.8	1.1	5.4	19.0	-0.16
		7-10 cm	184.3	7.8	28.5	40.0	1.7	5.9	21.7	-0.16
	D	0-0.5 cm	197.3	8.4	40.9	42.3	1.8	8.3	21.4	-0.20
		0.5-1 cm	217.6	9.2	31.9	45.8	2.0	6.5	21.0	-0.23
		1-2 cm	186.2	7.9	27.8	38.9	1.7	5.5	20.9	-0.17
		2-3 cm	144.0	6.1	23.7	40.1	1.7	6.3	27.9	-0.23
		3-5 cm	166.9	7.1	19.9	41.1	1.8	4.6	24.6	-0.22
		5-7 cm	200.7	8.4	24.7	39.0	1.7	4.5	19.4	-0.35
		7-10 cm	117.1	4.9	22.8	18.6	0.8	3.4	15.9	-0.31

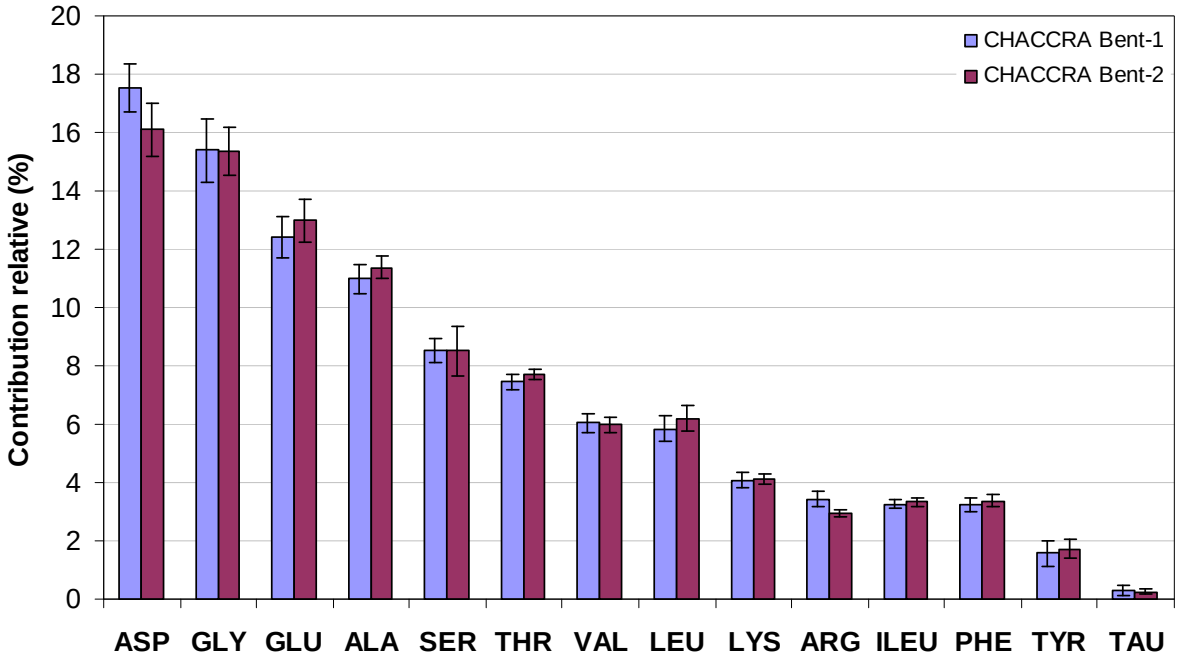


Figure 5.9 Compositions moyennes en acides aminés totaux dans la matière organique des carottes récoltées dans le prodelta du Rhône (stations A et B) et le plateau adjacent (stations C, D, U et J) pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 (moyenne ± écart-type, n=35) et Bent-2 (moyenne ± écart-type, n=28).

Dans les profils sédimentaires, une fraction relativement faible des acides aminés totaux est présente sous forme « biodisponible » (AAD) avec des proportions comprises entre 1/7 et 1/4. Par ailleurs, les valeurs sont sensiblement identiques pour les deux campagnes. A titre de comparaison, le rapport AAD/AAT était compris dans la gamme 23,7 – 28,9 pour la situation de référence d'avril 2007. En 2008, les rapports AAD/AAT les plus élevés sont mesurés aux stations les plus éloignées de l'embouchure du Rhône, ce qui signifie que la fraction d'acides aminés susceptible d'être utilisée par la faune benthique y est plus élevée. Selon les stations, le rapport AAD/AAT diminue significativement avec la profondeur du sédiment comme par exemple à la station marine de référence ($p<0,05$; 7 couches) où le rapport diminue de 34% entre les couches de surface et les couches profondes (**Figure 5.8**). Dans l'ensemble, la distribution des concentrations en acides aminés disponibles suit une tendance similaire à celle observée pour les acides aminés totaux, avec des concentrations faibles au débouché du Rhône dans les sédiments de surface en juin (35,8 $\mu g.g^{-1}$Corg) et décembre 2008 (15,9 $\mu g.g^{-1}$ Corg). Les AAD contiennent une faible proportion du carbone organique et de l'azote total au printemps (< 2,7 et 9,3 % respectivement) et en automne (< 2,0 et 10,4 % respectivement).

Table 5.3 Coefficients de corrélation de Pearson entre l'indice de dégradation (DI) et les autres descripteurs de la matière organique des profils sédimentaires récoltés (A) aux stations A, B, C, U et J pendant la campagne CHACCRA Bent-1 et (B) aux stations A, B, C, et D pendant la campagne CHACCRA Bent-2.

	Bent-1	Bent-2
C org	**0.750**	**0.766**
N tot	**0.739**	0.357
C/N	0.127	**0.424**
Lipides	**0.564**	**0.403**
Sucres	-0.040	-0.034
d(0,5)	**0.640**	**0.447**
AAT	**0.699**	0.345
AAD	**0.695**	0.003
AAD/AAT	0.046	**-0.462**
IP	**0.707**	**0.823**
Chl-*a*	**0.733**	**0.751**
Chl-*b*	**0.651**	**0.534**
Chl-*c*	**0.572**	**0.748**
Phéo-*a*	**0.594**	-0.087
AG	**0.771**	**0.620**

En gras, valeurs significatives au seuil alpha=0,05. *Abréviations* : Corg = carbone organique, Ntot = azote total, d(0,5) = diamètre médian des grains (µm), AAT et AAD = acides aminés totaux et disponibles, IP = indice pigmentaire, Chl-*a*, -*b*, -*c* = chlorophylles-*a*, -*b* et –*c*, Phéo-a = phéopigments-*a*, AG = acides gras.

5.3.4 Distribution des biomarqueurs lipidiques

En juin 2008, les concentrations en acides gras totaux varient de 1,1 $mg.g^{-1}$ Corg pour les sédiments de la station C (couche 3-5 cm) à 11,6 $mg.g^{-1}$ Corg dans les sédiments profonds récoltés à proximité de l'embouchure (station A, couche 5-7 cm). En décembre, les acides gras présentent des concentrations similaires et comprises entre 1,6 à 9,4 $mg.g^{-1}$ Corg (**Table 5.4**). Contrairement à ce qui avait pu être observé en avril 2007, aucune relation entre les concentrations en acides gras dans les sédiments de surface et la distance à l'embouchure n'est observée le long du transect Sud-Ouest en juin et décembre 2008 ($p>0,05$). Pour ces deux périodes d'échantillonnage, les concentrations en acides gras les plus faibles sont mesurées dans les sédiments profonds du plateau adjacent.

Table 5.4 Concentrations en acides gras totaux et composition de la fraction « acides gras » dans les profils sédimentaires le long du transect en juin et décembre 2008.

	Station	Couche	[AG] mg.g^{-1}Corg	AGS %	AGMI %	AGPI %	AGR %
Campagne CHACCRA Bent-1	A	0-0.5 cm	5.2	63.1	17.8	10.0	8.5
		0.5-1 cm	3.7	62.8	17.3	11.2	8.2
		1-2 cm	6.1	62.5	17.5	11.1	8.4
		2-3 cm	6.0	67.8	15.6	8.5	7.9
		3-5 cm	9.7	70.8	13.4	6.1	8.7
		5-7 cm	11.6	73.0	11.5	5.7	8.8
		7-10 cm	7.1	69.0	13.1	5.7	10.8
	B	0-0.5 cm	5.3	64.3	19.1	7.0	8.9
		0.5-1 cm	4.7	66.2	17.7	6.1	9.2
		1-2 cm	5.2	67.3	17.2	5.3	9.5
		2-3 cm	5.6	66.2	17.1	5.5	10.3
		3-5 cm	4.9	65.8	17.2	5.5	10.4
		5-7 cm	4.2	66.4	16.2	5.8	10.8
		7-10 cm	4.6	69.2	14.2	5.1	10.4
	C	0-0.5 cm	2.7	56.6	23.2	9.3	10.9
		0.5-1 cm	2.5	59.6	20.3	6.8	13.0
		1-2 cm	2.4	63.3	17.8	4.6	13.7
		2-3 cm	1.8	69.0	14.1	3.8	12.5
		3-5 cm	1.1	71.3	13.4	3.3	12.0
		5-7 cm	2.3	66.6	14.2	4.0	14.7
		7-10 cm	1.6	74.2	10.5	3.2	11.3
	U	0-0.5 cm	3.1	53.5	24.0	6.5	15.1
		0.5-1 cm	2.3	54.8	24.4	4.9	14.8
		1-2 cm	3.3	54.9	23.8	6.1	14.2
		2-3 cm	2.8	59.0	20.2	6.2	13.6
		3-5 cm	2.3	60.0	20.0	6.2	13.0
		5-7 cm	2.0	62.5	17.6	4.3	14.5
		7-10 cm	2.1	69.9	14.0	3.2	11.8
	J	0-0.5 cm	2.8	60.0	20.4	5.8	12.7
		0.5-1 cm	2.8	58.8	21.1	7.1	12.1
		1-2 cm	2.5	63.8	17.7	5.1	12.8
		2-3 cm	2.2	61.2	18.7	5.4	13.7
		3-5 cm	2.0	64.1	17.1	4.5	13.3
		5-7 cm	1.7	67.8	14.9	5.0	11.7
		7-10 cm	1.1	72.8	11.4	3.9	11.0
Campagne CHACCRA Bent-2	A	0-0.5 cm	2.3	60.8	20.0	5.8	11.9
		0.5-1 cm	1.9	63.2	18.3	6.0	10.9
		1-2 cm	2.5	62.7	19.1	6.5	10.3
		2-3 cm	4.0	57.9	21.7	6.7	12.4
		3-5 cm	9.4	60.2	20.2	7.7	10.9
		5-7 cm	4.2	60.4	20.2	7.5	11.0
		7-10 cm	6.8	68.0	15.4	6.8	8.8
	B	0-0.5 cm	4.9	64.4	19.1	7.2	9.0
		0.5-1 cm	5.4	63.8	19.1	5.8	10.7
		1-2 cm	6.6	63.8	18.1	5.9	11.2
		2-3 cm	5.7	63.3	18.2	6.0	11.5
		3-5 cm	4.1	63.7	19.0	5.3	11.2
		5-7 cm	4.1	61.1	21.1	7.1	10.3
		7-10 cm	2.3	62.0	19.7	5.8	11.9
	C	0-0.5 cm	4.0	60.3	19.1	6.7	12.5
		0.5-1 cm	3.1	59.1	20.8	5.7	13.4
		1-2 cm	2.7	59.4	20.6	5.5	13.4
		2-3 cm	2.4	60.8	19.0	5.0	14.0
		3-5 cm	2.3	59.3	18.6	6.2	14.7
		5-7 cm	1.6	64.2	16.5	4.1	14.0
		7-10 cm	2.2	66.5	15.3	4.4	12.7
	D	0-0.5 cm	4.0	63.7	16.8	6.4	12.0
		0.5-1 cm	3.9	65.1	17.2	4.7	12.0
		1-2 cm	4.2	64.3	18.1	4.8	11.8
		2-3 cm	3.3	64.3	17.8	4.6	12.3
		3-5 cm	3.4	70.1	14.5	3.7	10.8
		5-7 cm	3.5	71.7	12.7	3.7	10.9
		7-10 cm	1.7	68.2	14.3	3.6	12.7

Abréviations : AGS = acides gras saturés ; AGMI = acides gras monoinsaturés ; AGPI = acides gras polyinsaturés ; AGR = acides gras ramifiés ; AG = acides gras.

De manière générale, les acides gras saturés dominent le pool d'acides gras avec des contributions comprises entre 53,5 et 74,2% pour les deux périodes d'échantillonnage. Les acides gras saturés majoritaires sont l'acide palmitique $C_{16:0}$ (~20%) et, dans une moindre mesure, l'acide stéarique $C_{18:0}$ et l'acide lignocérique $C_{24:0}$ (~6% pour les deux). Les acides gras monoinsaturés représentent une autre fraction importante avec des contributions moyennes de 17,2±3,7 en juin et 19,0±1,7% en décembre 2008. L'acide palmitoléique ($C_{16:1\omega7}$) représente, à lui seul, 1/3 des acides gras monoinsaturés. Les acides gras polyinsaturés constituent la classe d'acides gras la moins abondante dans les sédiments avec des valeurs comprises entre 3,2 et 11,2%. Les acides gras polyinsaturés tendent à diminuer avec la profondeur du sédiment (p<0,05). La proportion d'acides gras ramifiés est plus élevée dans les sédiments du large (valeur maximale : 15,1% en juin et 14,7% en décembre) que dans ceux de l'embouchure (valeur minimale : 7,9 et 8,8% pendant CHACCRA Bent-1 et Bent-2 respectivement).

L'attribution d'une origine à un acide gras donné a été réalisée à partir de la littérature et de l'analyse de sources récoltées dans la zone d'étude (**Table 5.5**). Certains acides gras sont considérés comme spécifiques d'une source de matière organique ; les diatomées par exemple sont riches en EPA ($C_{20:5\omega3}$) et les plantes vasculaires contiennent une forte proportion d'acides gras à longue chaîne (>C24) tel que l'acide montanique ($C_{28:0}$) (Wannigama et al., 1981; Meziane et Tsuchiya, 2000). La **figure 5.10** représente la contribution de différentes sources de matière organique dans les sédiments du prodelta et du plateau adjacent, à savoir les biomarqueurs de matière organique issue de plantes vasculaires, des bactéries et du phytoplancton. Les acides gras de plantes vasculaires comprennent les acides gras saturés à longue chaîne (du C24 au C30) et les acides linoléique ($C_{18:2\omega6}$) et α-linolénique ($C_{18:3\omega3}$). Les acides gras dit bactériens incluent dans mon étude tous les acides gras ramifiés (c'est-à-dire l'iso- et antéiso-C15 et iso-C17), les acides gras saturés à nombre impair de carbones ($C_{15:0}$, $C_{17:0}$) ainsi que l'acide vaccénique ($C_{18:1\omega7}$). Concernant les biomarqueurs phytoplanctoniques, ce groupe correspond à la somme de l'EPA et du DHA ($C_{22:6\omega3}$).

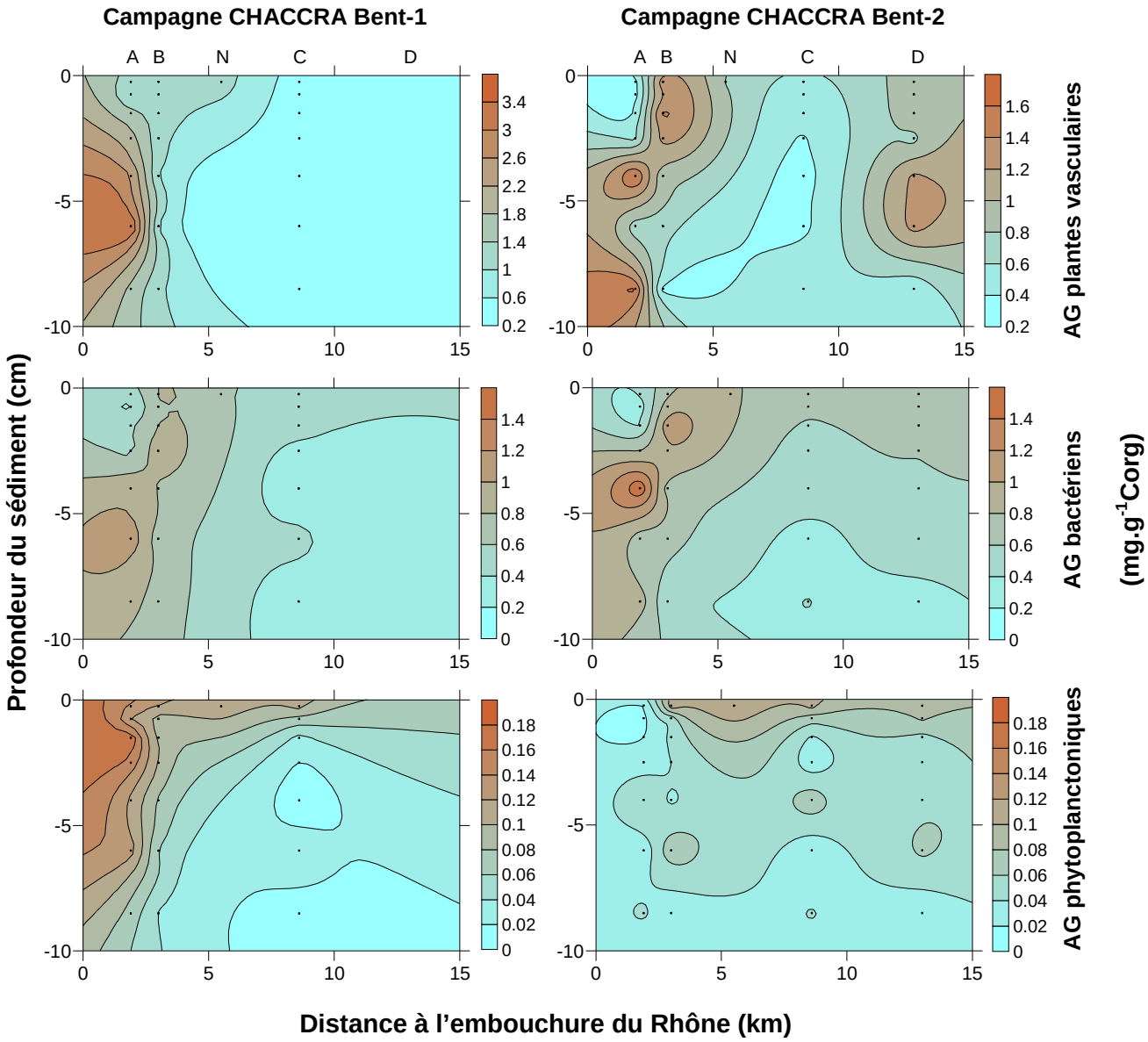


Figure 5.10 Concentrations en acides gras marqueurs de plantes vasculaires, bactériens et phytoplanctoniques dans les profils sédimentaires le long du transect en juin et décembre 2008.

Après normalisation par gramme de carbone organique, les biomarqueurs les plus abondants sont ceux des plantes vasculaires (de 0,29 à 3,43 mg.g^{-1} Corg, données de juin et décembre cumulées) suivis par ceux dérivés de la biomasse bactérienne (de 0,19 à 1,57 mg.g^{-1} Corg) puis ceux du phytoplancton (0,01 à 0,18 mg.g^{-1} Corg). Les biomarqueurs de plantes vasculaires présentent des valeurs maximales dans le prodelta et minimales sur le plateau adjacent excepté en décembre où des valeurs élevées sont mesurées au large dans les sédiments de subsurface (station D). En décembre, les dépôts les plus récents à proximité de l'embouchure sont relativement appauvris en marqueurs de plantes vasculaires (0,33 mg.g^{-1} Corg en surface) en comparaison des sédiments environnants. Les biomarqueurs bactériens présentent une tendance similaire avec des valeurs diminuant vers le large et de faibles

concentrations en biomarqueurs bactériens dans les dépôts récents près de l'embouchure du Rhône en juin (0,5 $mg.g^{-1}$ Corg) et décembre (0,42 $mg.g^{-1}$ Corg). Enfin, des tendances opposées sont observées au printemps et en automne pour les biomarqueurs phytoplanctoniques. En juin, les concentrations maximales de biomarqueurs phytoplanctoniques sont mesurées près de l'embouchure du Rhône dans les sédiments de surface (0,18 $mg.g^{-1}$ Corg) puis diminuent vers le large. A l'inverse en décembre, les concentrations sont proches de zéro dans les sédiments de surface près de la côte et tendent à augmenter vers le large.

Table 5.5 Acides gras caractéristiques de certaines sources de matière organique.

Biomarqueurs	Acides gras	Références
Bactériens		
Aérobies et anaérobies	C15, C17, iC15:0, aiC15:0, iC17:0, aiC17:0	[1], [2]
	C18:1ω7	[1]
Phytoplanctoniques		
Diatomées	C20:5ω3 , C16:1ω7	[3], [4]
Dinoflagellés	C22:6ω3	[5], [6]
Plantes vasculaires		
	C> 24	[7], [8], [9]
	C18:2ω6 et C18:3ω3	[10], [9]

Références : [1] (Perry et al., 1979), [2] (Parkes et Taylor, 1983), [3] (Volkman et al., 1989), [4](Dunstan et al., 1994), [5] (Nichols et al., 1984), [6] (Mansour et al., 1999), [7] (Wannigama et al., 1981), [8] (Meziane et Tsuchiya, 2000), [9] (Dai et al., 2005), [10] (Couturier, 2011).

5.3.5 Structure des communautés bactériennes

La structure des communautés bactériennes a été caractérisée à l'aide des empreintes CE-SSCP obtenues aux stations A, B, C, U, et J en juin et A, B, C et D en décembre 2008 pour les différentes couches de sédiments. Un exemple de profil CE-SSCP obtenu, pour différentes couches sédimentaires et à différentes stations, est présenté en **figure 5.11**. Les profils CE-SSCP présentent des différences marquées entre les couches sédimentaires intra- et inter-station et des ribotypes dominants sont observés dans certains cas (par exemple, dans les sédiments de surface des stations B et C échantillonnées au cours de la campagne CHACCRA Bent-2).

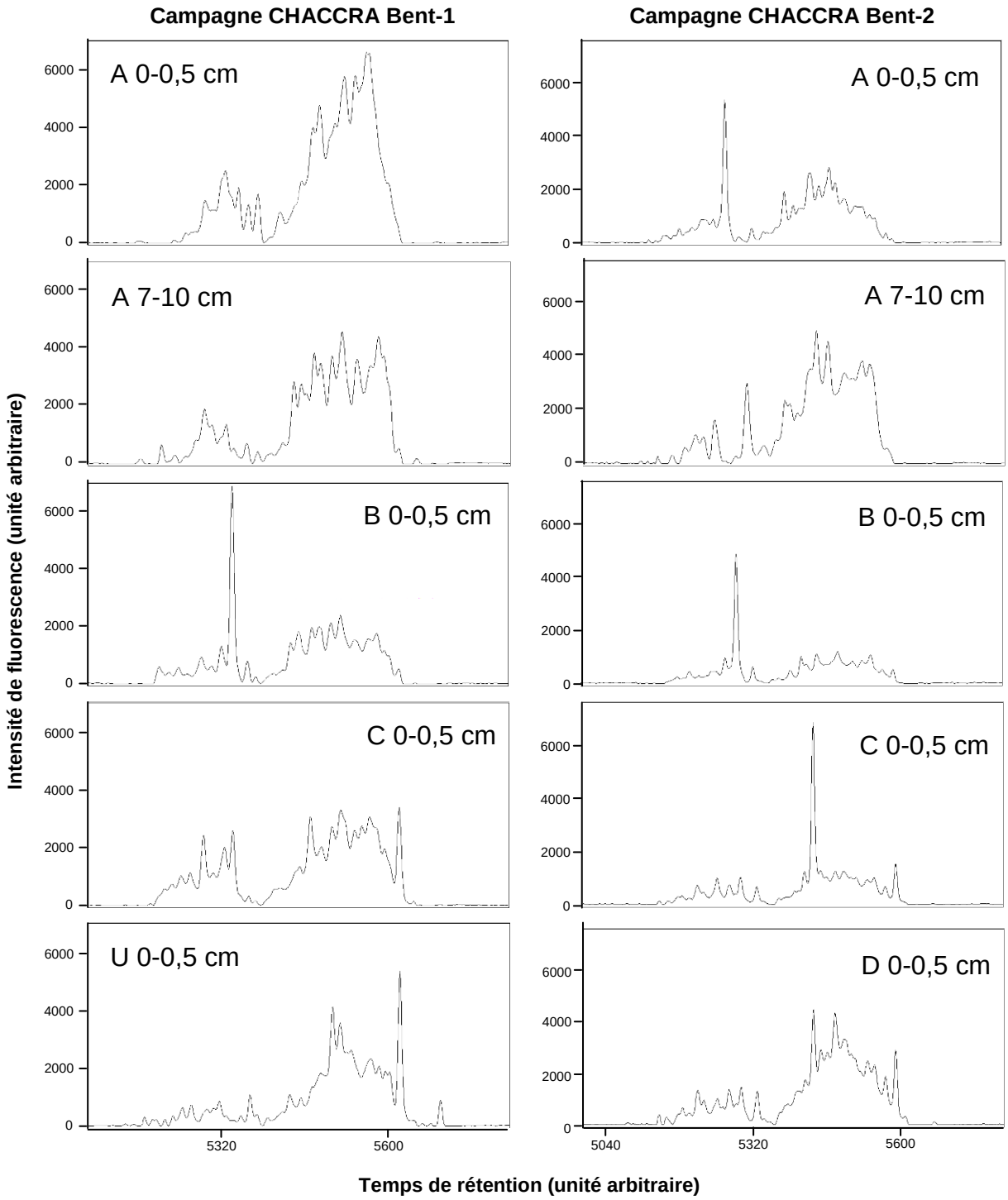


Figure 5.11 Profils de CE-SSCP des communautés bactériennes de quelques couches sédimentaires pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 et Bent-2.

Des analyses de groupement ont été réalisées pour comparer la structure des communautés microbiennes entre les différentes stations et couches sédimentaires. Dans les échantillons récoltés au cours de la campagne CHACCRA Bent-1, trois groupes sont

clairement identifiables (**Figure 5.12**). À l'intérieur du groupe I, il est possible d'identifier deux sous-groupes, d'une part les couches de surface des stations B et C et d'autre part l'ensemble du profil sédimentaire de la station A. De plus, la longueur terminale des branches du dendrogramme est relativement courte et l'échelle de similarité forte entre les 3 premiers centimètres de la carotte A, ce qui indique une faible différence dans la structure des communautés bactériennes entre ces sédiments. Pour une similarité d'environ 85%, le groupe II se scinde en un premier sous-groupe comprenant les stations du plateau adjacent faiblement affectées par le Rhône, c'est-à-dire les sédiments des stations U et J, et un second sous-groupe constitué des stations pour lesquelles l'influence du Rhône est plus marquée, c'est-à-dire les stations B et C. Les sédiments profonds des stations les plus éloignées de l'embouchure constituent un groupe (III) qui se distingue clairement des autres échantillons, bien que son pourcentage de similarité avec les deux autres groupements soit relativement élevé (68%). La distance à l'embouchure est une variable structurant les communautés bactériennes puisque la dissimilarité entre les stations est plus élevée que la dissimilarité au sein de la colonne sédimentaire.

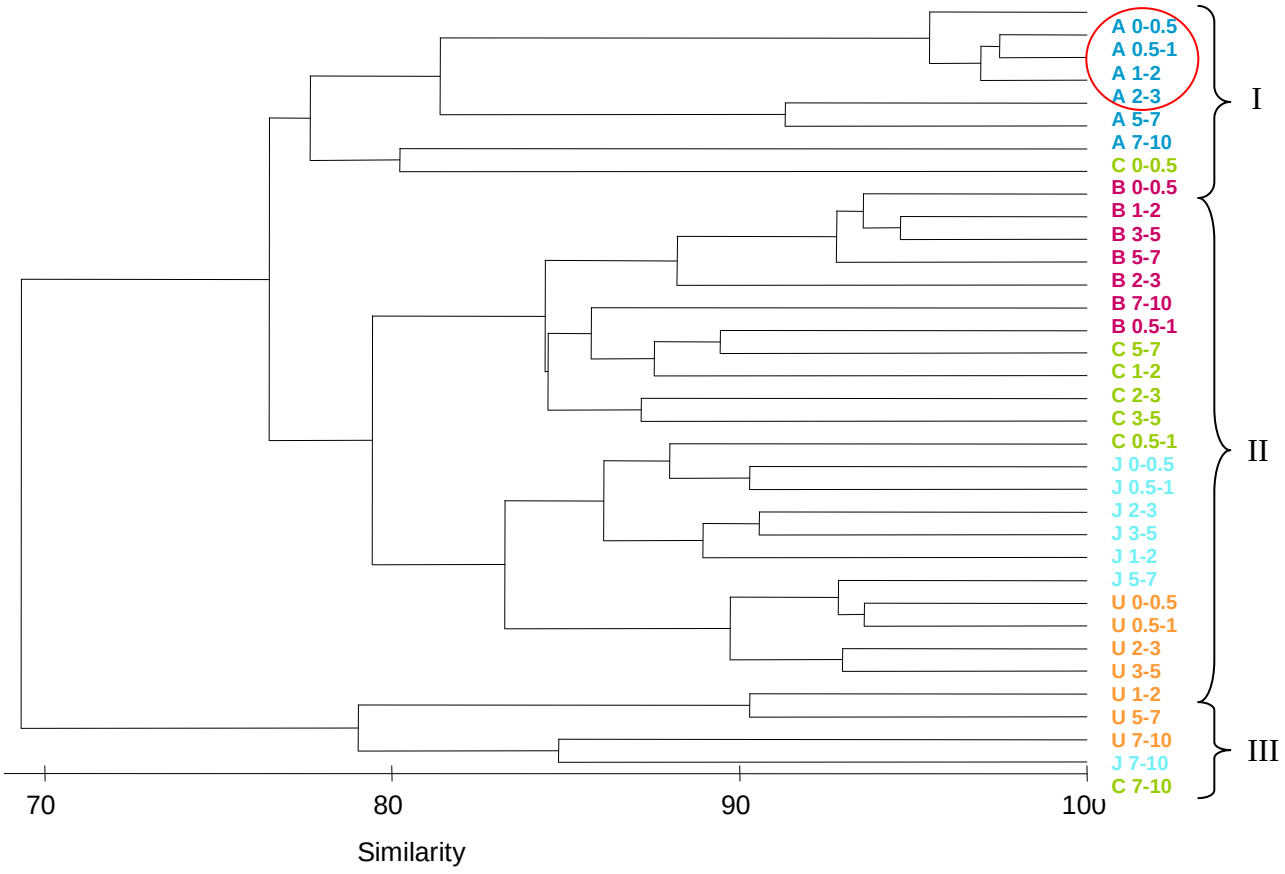


Figure 5.12 Dendrogramme UPGMA réalisé à partir du calcul des distances de similarités de Bray-Curtis pour les échantillons prélevés le long du transect longitudinal S-O dans le système deltaïque du Rhône pendant la campagne CHACCRA Bent-1 (juin 2008).

Le résultat de la comparaison des structures de communautés bactériennes identifiées dans les échantillons du transect longitudinal S-O, récoltés lors de la campagne CHACCRA Bent-2, est présenté dans la **figure 5.13**. En hiver, 3 groupes principaux sont identifiés et chacun d'eux comprend des échantillons provenant des 4 stations, à l'exception du groupe II qui n'inclut que les stations B, C et D. Dans le groupe I, les sédiments de la station A sont majoritaires avec d'un côté les couches profondes (à partir de 5-7 cm) et de l'autre les sédiments de surface (jusqu'à 3-5 cm). À l'intérieur du groupe II, il est possible d'identifier deux sous-groupes, d'une part la surface de la carotte récoltée à la station B et d'autre part un mélange de couches provenant des stations C et D. Pour le groupe III, la longueur terminale des branches du dendrogramme est relativement longue et l'échelle de similarité entre les sédiments des 4 stations plus faible (autour de 75 %), ce qui indique que la structure des communautés bactériennes de ces sédiments diffère fortement. En décembre 2008, la distance à l'embouchure du Rhône affecte faiblement la structure des communautés bactériennes puisqu'il y a une forte hétérogénéité à l'intérieur des groupes.

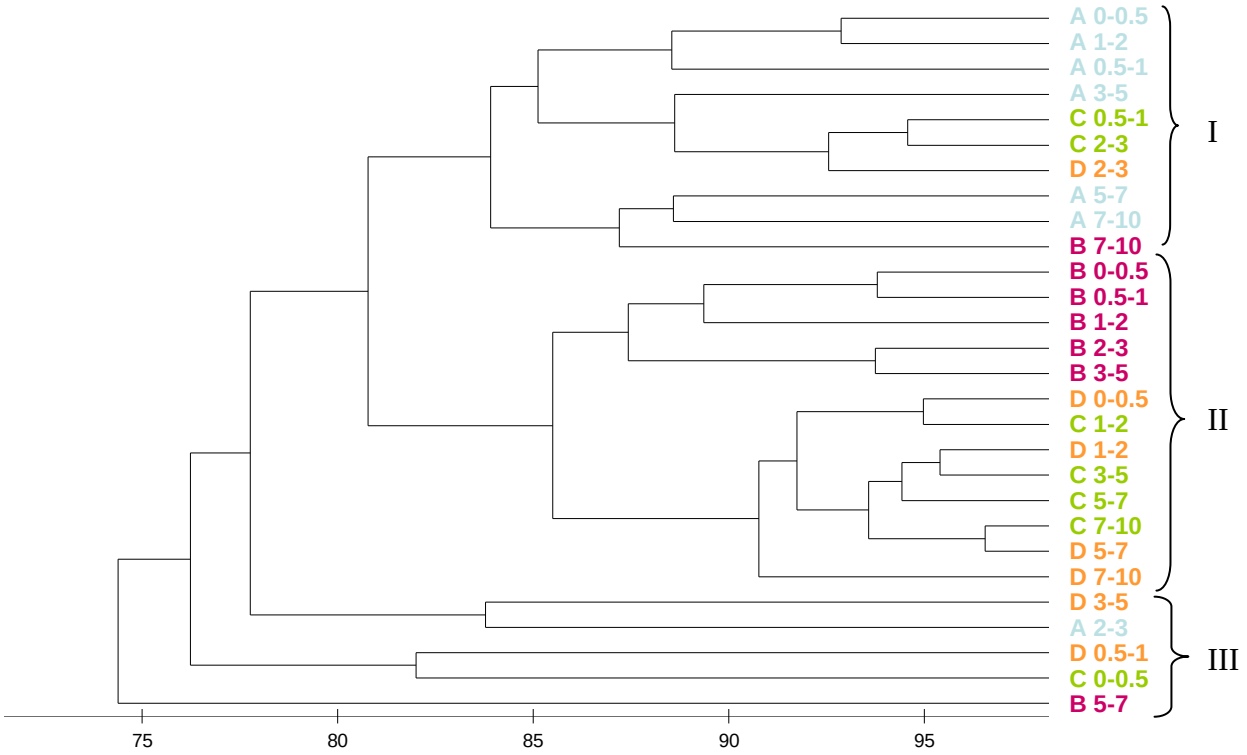


Figure 5.13 Dendrogramme UPGMA réalisé à partir du calcul des distances de similarités de Bray-Curtis pour les échantillons prélevés le long du transect longitudinal S-O dans le système deltaïque du Rhône pendant la campagne CHACCRA Bent-2 (décembre 2008).

5.3.6 Relations entre la structure des communautés bactériennes et les variables environnementales

Dans un premier temps, une analyse statistique multivariée directe nommée analyse canonique des correspondances (ACC) a été réalisée en utilisant tous les paramètres physico-chimiques comme des variables contraignant la diversité des communautés bactériennes aux stations du transect et de la station J pendant la campagne CHACCRA Bent-1 (**Figure 5.14 A**). Une analyse de la corrélation de Spearman a pu montrer que certaines variables présentaient de fortes corrélations entre elles. Une forte corrélation entre les biomarqueurs de plantes vasculaires, les pigments (Chlorophylles-*a* et -*b*), et les acides gras (R>0,91, p<0,01) nous a permis d'utiliser les biomarqueurs de plantes vasculaires comme proxy de la teneur en chlorophylle-*a*, -*b* et en acides gras et d'effectuer l'ACC avec le reste des paramètres physico-chimiques. De la même manière, la variable « acides gras monoinsaturés (%) » est utilisée comme proxy des acides gras saturés (%), en raison d'une forte corrélation entre ces 2 paramètres (R=0,97 et p<0,01). Le test de Monte Carlo pour le premier et les autres axes canoniques est significatif (p<0,01), indiquant que les paramètres sélectionnés sont des bonnes variables explicatives pour la structure des communautés. Le premier axe canonique est positivement corrélé avec l'ensemble des paramètres utilisés, c'est-à-dire avec le carbone organique (%), l'azote total (%), les acides aminés totaux, les lipides (mg.g^{-1} Corg), le diamètre médian des grains d(0,5), l'indice de dégradation (DI), l'indice pigmentaire (IP), les biomarqueurs de plantes vasculaires (mg.g^{-1} Corg), le pourcentage d'acides gras mono- et polyinsaturés. Ces paramètres expliquent 65,7% de la variance spatiale de la structure des communautés bactériennes. L'indice de dégradation (DI) décrit à lui seul 24,1% de cette variance. Le premier et le deuxième axe canonique expliquent respectivement 31,3% et 14,3% de la variance. Le premier axe sépare clairement les communautés bactériennes du plateau adjacent de celles du prodelta. Le second axe canonique sépare les couches de surface des stations A, J et U de celles des stations B et C (**Figure 5.14 A**).

Une seconde ACC (**Figure 5.14 B**) a été réalisée en utilisant les mêmes paramètres biochimiques que la première analyse et en soustrayant cependant les premières couches sédimentaires (0-3 cm) de la station A afin de voir si ce sont les mêmes paramètres qui expliquent la structure des communautés bactériennes sans prendre en compte le dépôt de crue. Le résultat obtenu est relativement similaire à celui de la première analyse, l'indice de dégradation (DI), les biomarqueurs de plantes vasculaires et l'azote total sont de nouveau les paramètres qui décrivent le plus de la variance.

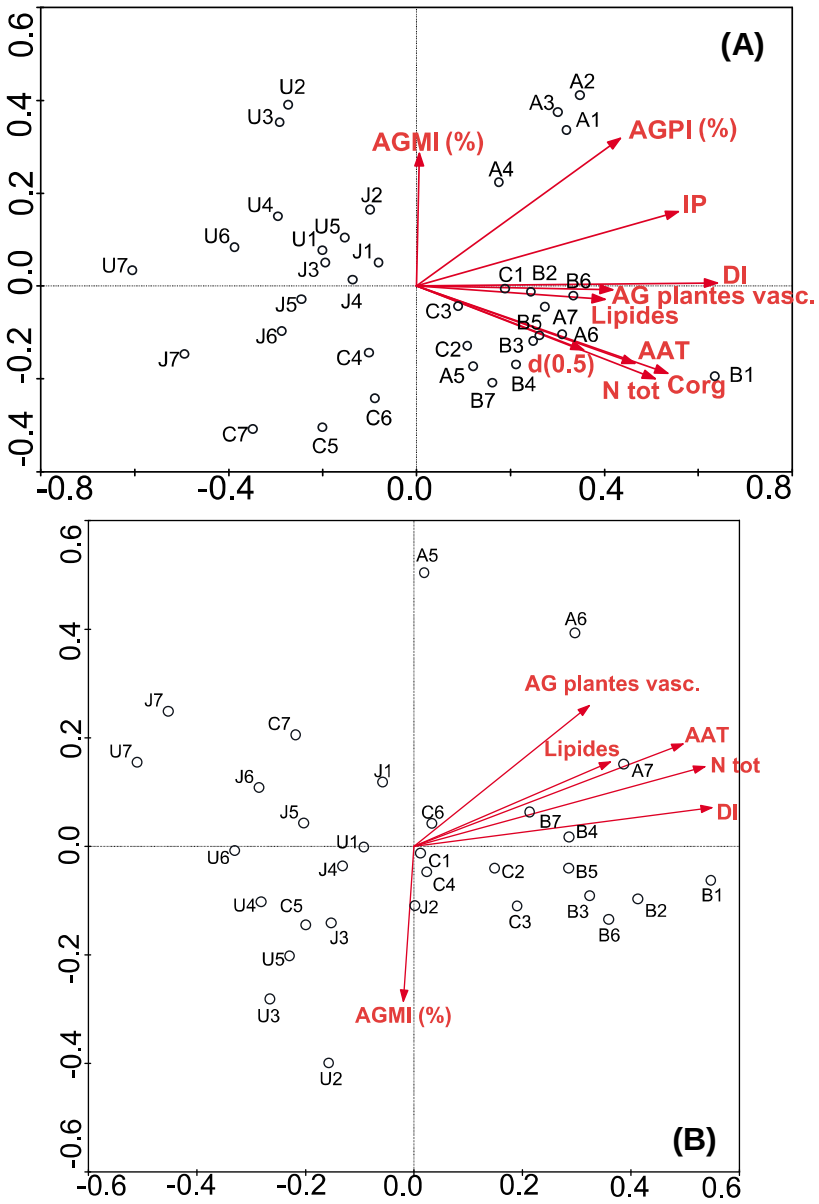


Figure 5.14 Analyse canonique des correspondances de la structure des communautés bactériennes pour les échantillons des stations A, B, C, J et U en utilisant les caractéristiques biochimiques de la matière organique et la granulométrie du sédiment pendant la campagne CHACCRA Bent-1 **(A)** et sans les premières couches de sédiments de la station A **(B)**. La longueur des flèches indique le degré de corrélation avec les axes représentés. La position des échantillons par rapport aux flèches est interprétée en projetant perpendiculairement les points sur la flèche et indique la mesure dans laquelle une composition de la communauté bactérienne de l'échantillon est influencée par le paramètre environnemental représenté par cette flèche. Abréviations : AGMI = acides gras monoinsaturés, AGPI = acides gras polyinsaturés, IP = indice pigmentaire, DI = indice de dégradation, AG plantes vasc. = acides gras biomarqueurs de plantes vasculaires, AAT = acides aminés totaux, Corg = carbone organique, Ntot = azote total, d(0,5) = diamètre médian des grains.

Une troisième ACC a été réalisée à partir des échantillons du transect (A, B, C et D) de la campagne CHACCRA Bent-2. Une forte corrélation entre les acides gras saturés (%) et les acides gras monoinsaturés (%) permet d'utiliser cette dernière variable comme proxy des acides gras saturés (R=0,92 et p<0,001). Les variables granulométrie d(0.5), indice pigmentaire (IP), biomarqueurs phytoplanctoniques, azote total, acides aminés disponibles et totaux, phéopigments-*a* expliquent 41,5% de la variance spatiale de la structure des communautés bactériennes. A elle seule, la granulométrie explique 16,0% de la variance. Le pourcentage cumulé des variances de la relation structure des communautés bactériennes – variables environnementales indique que le premier et le deuxième axe canonique expliquent 20,5% et 8,3% de la variance respectivement (**Figure 5.15**). Le test de Monte Carlo pour le premier et les autres axes canoniques est significatif (p<0,01). Le premier axe canonique est négativement corrélé avec les acides aminés disponibles et totaux, les phéopigments-*a*, et les biomarqueurs phytoplanctoniques et positivement corrélé avec l'azote total, l'indice pigmentaire et le diamètre médian des grains. Tout comme en juin 2008, le premier axe synthétique sépare principalement les communautés bactériennes du plateau adjacent de celles du prodelta. La variable azote total a peu d'influence sur la distribution des échantillons, comme cela est indiqué par la petite longueur de la flèche (**Figure 5.15**).

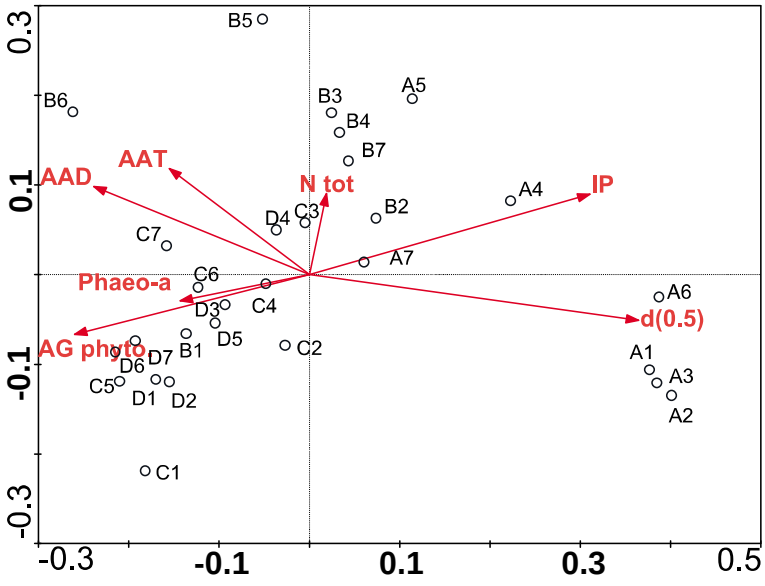


Figure 5.15 Analyse canonique des correspondances de la structure des communautés bactériennes pour les échantillons des stations A, B, C et D, en utilisant les caractéristiques biochimiques de la matière organique et la granulométrie du sédiment de la campagne Bent-2. *Abréviations* : IP = indice pigmentaire, AG phyto. = acides gras biomarqueurs phytoplanctoniques, AAT et AAD = acides aminés totaux et disponibles, Ntot = azote total, d(0.5) = diamètre médian des grains, phaeo-*a* = phéophytine-*a*.

L'ACC montre que 58,5% de la variance observée dans l'ensemble des données ADNr 16S ne sont pas expliqués par nos variables pour les échantillons de la campagne CHACCRA Bent-2, ceci représente 1,7 fois plus que ce qui avait été obtenu pour la campagne Bent-1 (34,3%).

5.4 Discussion

5.4.1 Originalité de l'approche

Les événements de crue ont un rôle déterminant sur l'évolution morpho-bathymétrique de l'embouchure du Rhône (Marion et al., 2010b). Depuis une dizaine d'années, les épisodes de crues du Rhône sont de plus en plus étudiés mais ces études sont principalement focalisées sur la quantification des flux solides rhodaniens (Pont et al., 2002; Marion et al., 2010b), l'étude du transfert de certains radionucléides (^{7}Be,^{137}Cs et ^{210}Pb) des systèmes continentaux au milieu côtier (Miralles et al., 2006; Antonelli et al., 2008; Drexler et Nittrouer, 2008) et la compréhension des processus de reminéralisation des apports terrigènes dans les sédiments (Cathalot et al., 2010). Quelques études se sont intéressées à l'impact des crues sur la macro- et la méiofaune benthiques (Salen-Picard et al., 2003; Goineau et al., 2011b). Cependant, bien que les processus biogéochimiques qui se déroulent à l'interface eau-sédiment, ainsi que la réponse du compartiment benthique à un « pulse » de matière organique, soient fortement liés aux caractéristiques biochimiques de ces apports (Witte et al., 2003; Dahllöf et Karle, 2005; Franco et al., 2007; Dai et al., 2009; Cathalot et al., 2010), très peu d'informations sont disponibles sur la composition de la matière organique délivrée lors des crues. Les seules données disponibles dans notre zone d'étude ont été obtenues par Tesi et ses collaborateurs (2007) qui ont comparé la composition du carbone organique terrigène pour des conditions de débits du Rhône moyens et élevés. Par ailleurs, ces études ne documentent que l'impact d'événements de crue isolés et ne permettent pas de déterminer si toutes les crues sont identiques en termes de qualité des apports terrigènes et d'influence sur le compartiment sédimentaire. L'originalité de mon travail est donc de fournir une description détaillée des caractéristiques de la matière organique pour deux événements de crue du Rhône. Une autre originalité de l'étude est de chercher à déterminer si les apports massifs de matériel terrigène lors de ces événements extrêmes ont une influence sur le compartiment benthique bactérien, qui est l'acteur principal dans la dégradation de la matière organique particulaire en milieu marin. A l'heure actuelle, la seule étude portant sur la structure des communautés

bactériennes dans le système deltaïque du Rhône concerne la communauté bactérienne pélagique (Troussellier et al., 2002).

Comme nous l'avons vu dans le **chapitre 2**, les crues sont classées en différentes catégories en fonction de la perturbation et du bassin versant affecté. En juin 2008, la crue observée était de type « Méditerranée extensive ou étendue ». Ce type de crue résulte des pluies affectant à la fois les affluents cévenols et sub-alpins (par exemple la Durance, l'Ouvèze et dans une moindre mesure la Drôme). Dans le cas présent, la crue du Rhône de juin 2008 était influencée majoritairement par celle de la Durance qui a nécessité l'ouverture du barrage de Serre-Ponçon (**Figure 5.16**). Cette crue importante a délivré jusqu'à $5{,}4 \times 10^6$ T de sédiments sur une période de 10 jours (Cathalot et al., 2010), soit 39% du débit solide total moyen (13,9 x 106 T, Pont, 1997). La crue de novembre 2008, de type cévenol, était liée à des pluies qui ont principalement affecté les Cévennes et dans une moindre mesure le Vivarais. Les crues cévenoles sont brèves et sont caractérisées par une augmentation rapide du débit liquide, c'est pourquoi elles sont également qualifiées de crues « éclair » (**cf chapitre 2**). La crue de novembre a délivré approximativement $0{,}5 \times 10^6$ T de sédiments (Cathalot, 2009), ce qui représente environ 6,8% des apports annuels. Pour comparaison, Pont (1997) a montré qu'en régime de crue, le débit solide pouvait représenter 81,1% du débit solide total.

Ces événements extrêmes sont imprévisibles, ce qui les rend difficiles à échantillonner. Alors qu'en juin 2008 l'échantillonnage a été effectué pendant la montée et la descente de la crue, en décembre 2008 l'échantillonnage n'a pu être réalisé qu'un mois après. Les sédiments déposés ont donc pu être en partie remobilisés.

Figure 5.16 Photographies de l'ouverture du barrage de Serre Ponçon lors de la crue de juin 2008. (Photos de gauche à droite : ©Emmanuel Bordonado – www.twip.org ; ©Flore.B – www.flickr.com)

5.4.2 Mise en évidence de l'influence des événements de crue sur le compartiment sédimentaire

Une tendance générale à la diminution des quantités de matière organique dans les sédiments a été observée le long du transect longitudinal S-O pour la situation de référence d'avril 2007 (Riomar-1), caractérisée par de faibles débits liquides (Cf **chapitre 4**). De même, la distribution granulométrique présentait, à cette période, une distribution classiquement décrite pour le système deltaïque du Rhône (Alliot et al., 2003; Tesi et al., 2007) avec une fraction sableuse diminuant de l'embouchure du fleuve vers le large.

Les caractéristiques des dépôts de crues et l'étendue de leur emprise spatiale diffèrent pour les deux événements de crue étudiés. La **figure 5.17** permet de mettre en évidence les écarts entre les valeurs obtenues en juin et/ou décembre 2008 et la « situation de référence » (avril 2007) pour plusieurs descripteurs (granulométrie, carbone organique, azote total, et chlorophylle-*a*). Que ce soit en juin ou décembre 2008, des écarts de valeurs par rapport à la situation de référence (avril 2007) sont clairement visibles pour l'ensemble des descripteurs mais ceux-ci concernent principalement les stations du prodelta, ce qui confirme que les sédiments apportés épisodiquement par le Rhône sont généralement déposés à des profondeurs inférieures à 40m (Drexler et Nittrouer, 2008).

En juin 2008, les sédiments de surface de la partie proximale du prodelta sont particulièrement fins (diamètre médian de 7 µm) et caractérisés par des concentrations en carbone organique et en azote total faibles. Les faibles teneurs en carbone organique (1% PS) sont associées à un relatif appauvrissement en matière labile (acides aminés, acides gras et chlorophylle-*a*), ce qui suggère que le Rhône a charrié principalement un matériel inorganique dans lequel la matière organique était diluée (**Tables 5.2 et 5.4 ; Figures 5.6 et 5.8**). La forte proportion de sédiments fins (97%) est une des signatures classiques des dépôts de crues (Drake, 1999; Sommerfield et al., 1999; Wheatcroft et Borgeld, 2000; Palinkas et Nittrouer, 2007). Ainsi, la fraction argileuse a été estimée à environ 50% du sédiment lors de précédentes crues du Rhône (Drexler et Nittrouer, 2008). Ces apports, riches en particules fines, sont considérés avec beaucoup d'attention car vecteurs du transport et du dépôt de radioéléments (Marion, 2010) et de polluants (voir citations dans Olsen et al., 1993).

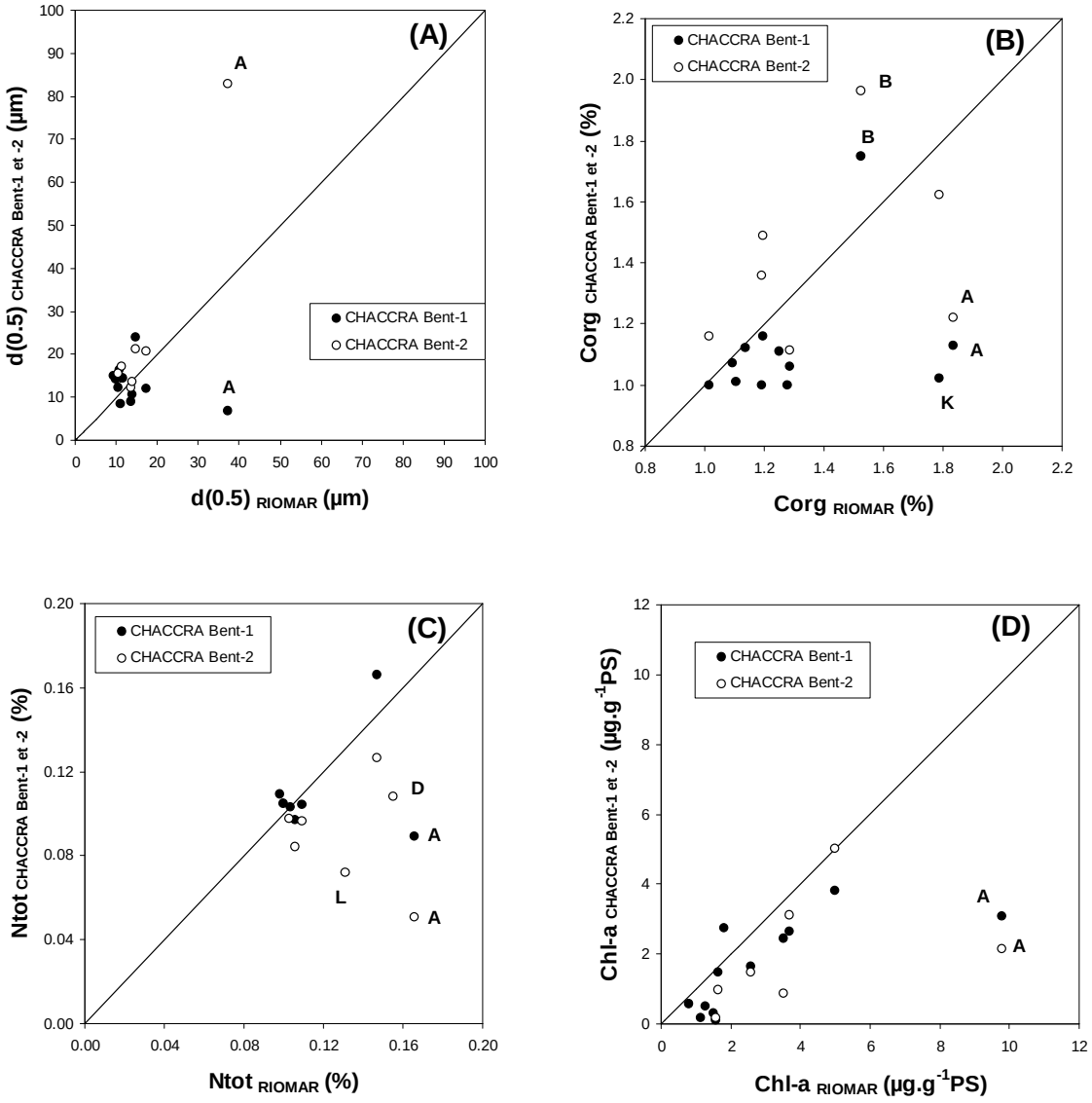


Figure 5.17 Comparaison **(A)** de la granulométrie, **(B)** de la teneur en carbone organique (Corg), **(C)** en azote total (Ntot) et **(D)** en chlorophylle-*a* (Chl-*a*) dans les couches de surface des sédiments du prodelta et du plateau adjacent entre la situation de référence (Riomar-1) et les campagnes Bent-1 (●) et Bent-2 (○). La droite de régression y=x donne la situation pour laquelle les valeurs des campagnes CHACCRA Bent-1 et bent-2 seraient identiques à celles obtenues lors de Riomar-1. Des points sous cette droite signifient une diminution des teneurs ou de la granulométrie par rapport à la « situation de référence, Riomar-1 ».

En décembre 2008, un appauvrissement en carbone organique et en composés labiles a également été observé mais une granulométrie plus grossière que pour la situation de référence d'avril 2007 caractérise les sédiments transportés par le Rhône. Les sédiments en suspension, lors de la crue centennale du Rhône (décembre 2003), se distinguaient également par la dominance de la fraction sableuse (Antonelli et al., 2008). Selon les auteurs, la remobilisation des sédiments du lit ou des berges de la rivière à l'échelle du bassin versant

expliquerait l'augmentation des sédiments grossiers au cours de la phase montante de la crue (Antonelli et al., 2008). Ces résultats mettent en exergue la forte variabilité de la nature du matériel transporté par le Rhône lors des événements de crue.

L'analyse des profils verticaux fournit des informations supplémentaires sur la taille des particules et sur les caractéristiques des dépôts de crue. La classification hiérarchique **(Figure 5.18)**, réalisée à partir des quantités, de la qualité et de l'origine de la matière organique, discrimine nettement les stations du plateau adjacent de celles du prodelta. Cette délimitation sépare une zone fortement influencée par les apports rhodaniens, à fort taux d'accumulation sédimentaire et de reminéralisation, d'une zone recevant peu d'apports de matériel réactif (Charmasson et al., 1998; Durrieu de Madron et al., 2000; Lansard et al., 2008).

Dans la zone fortement influencée par les apports du Rhône, c'est-à-dire le prodelta, (**Figure 5.18**) des différences entre les couches sédimentaires mettent en évidence les trois dépôts de crue : dépôt de crue de juin, 1er dépôt de crue de novembre et 2ème dépôt de novembre. Le dépôt de crue de juin 2008, homogène constitué de sédiments fins et pauvres en carbone organique, forme une nouvelle strate à la surface du sédiment clairement discernable sur les images des profils sédimentaires (**Figure 5.19**). Une revisite des stations, 8 jours après le pic de crue, a permis de ré-estimer l'épaisseur des dépôts de crue à 40 cm, à l'embouchure du Rhône (stations A et Z ; Roselyne Buscail Com. Pers.). Cette distribution granulométrique particulière peut être expliquée par le phénomène de floculation/défloculation physico-chimique des particules en suspension. L'agrégation des particules liée à l'augmentation des forces ioniques ainsi que les fortes concentrations en matières en suspension durant des conditions hydrodynamiques particulières (période de crue) participent à l'augmentation de la taille des floculats et à la précipitation rapide des particules (Thill, 1999). L'agrégation des particules est optimale pour une salinité comprise entre 1 et 7 g.l^{-1} (Eisma, 1993), c'est-à-dire que ce phénomène se réalise à l'embouchure du fleuve, voire dans le fleuve lorsque le coin salé remonte très en amont (Marion, 2010). Au cours de sa thèse, Marion (2010) a observé dans le panache rhodanien la présence de particules grossières qui tendaient à décanter et à défloculer une fois déposées sur le fond. Les processus de défloculation sont régis par les paramètres physico-chimiques du milieu environnant tels que la salinité, le pH, la concentration en matière en suspension, la pression et l'augmentation de l'intensité turbulente (Verney, 2006).

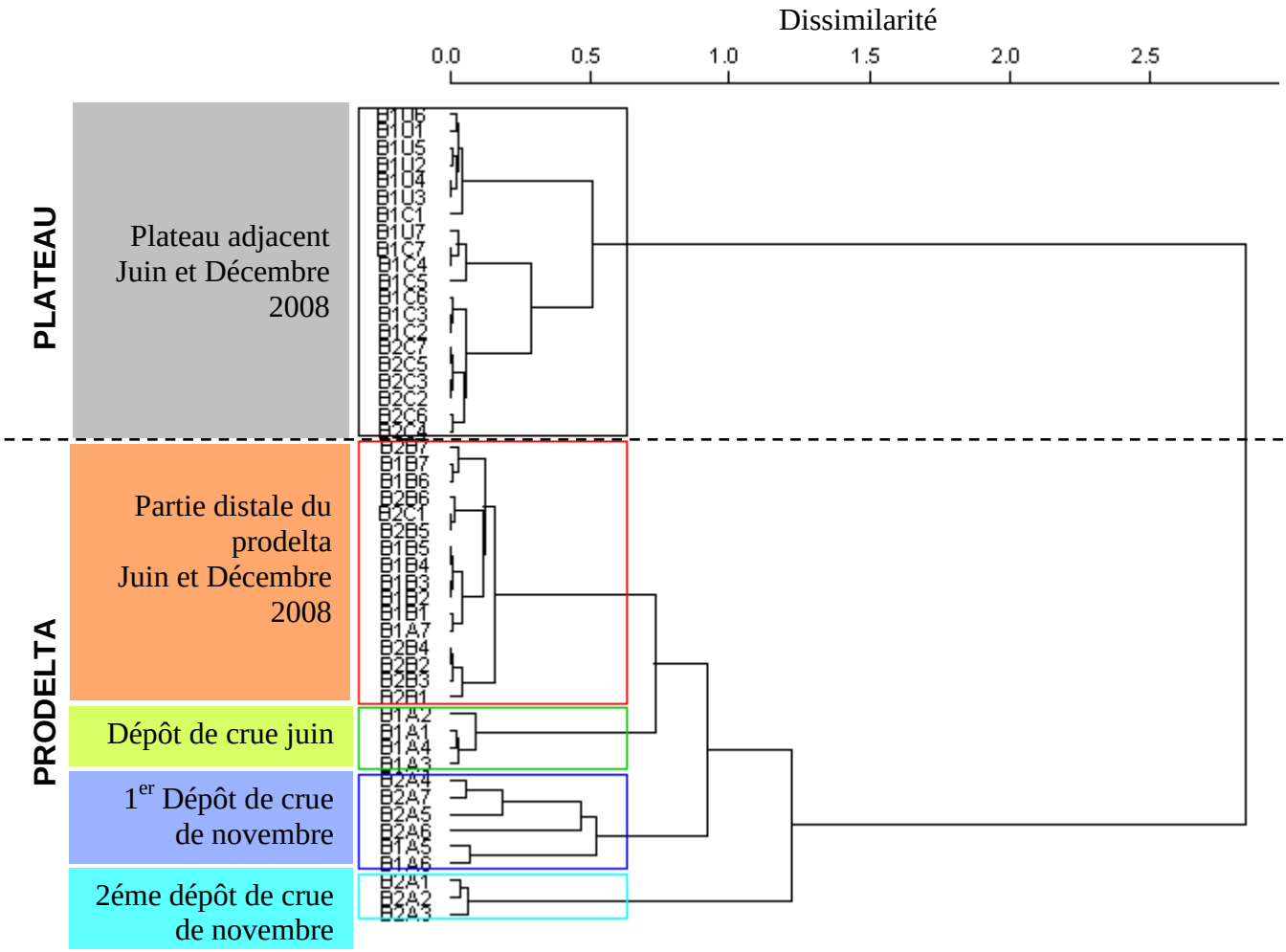


Figure 5.18 Classification ascendante hiérarchique (distance euclidienne, méthode de Ward) réalisée sur la base des descripteurs biochimiques de la matière organique des profils sédimentaires des stations du prodelta et du plateau adjacent en juin et décembre 2008. La lecture des codes s'effectue de la façon suivante : **B1**** et **B2**** correspondent aux campagnes CHACCRA Bent-1 et Bent-2 ; ***A**, ***B**, ***C**, ***U** correspondent aux stations A, B, C, et U ; les chiffres de ****1** à ****7** correspondent aux couches sédimentaires (1 = 0-0,5 cm ; 2 = 0,5-1 cm ; 3 = 1-2 cm ; 4 = 2-3 cm ; 5 = 3-5 cm ; 6 = 5-7 cm ; 7 = 7-10 cm). Exemple : B1B6 correspond à la couche 5-7 cm récoltée à la station B pendant la campagne CHACCRA Bent-1.

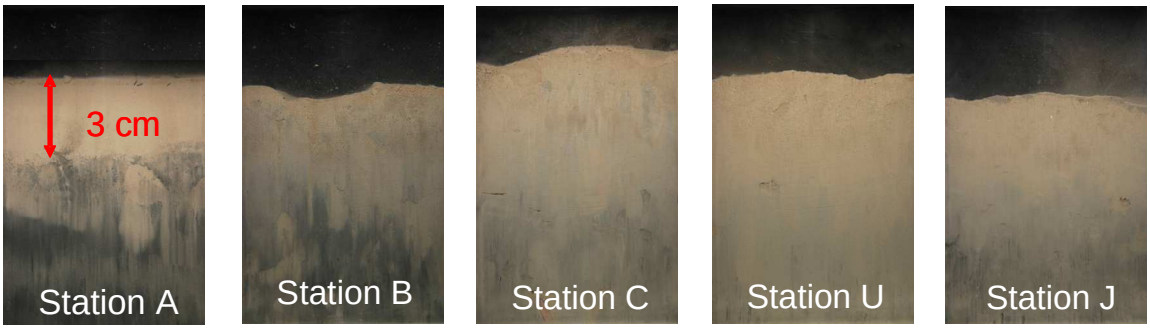


Figure 5.19 Images des profils sédimentaires aux stations A, B, C, U et J pendant la campagne CHACCRA Bent-1 (© M. Desmalades). La flèche indique le dépôt de crue.

La signature du matériel charrié pendant la crue de novembre est complexe et permet d'identifier deux couches distinctes présentant des caractéristiques biochimiques différentes (**Figure 5.18**). En décembre 2008, l'épaisseur du dépôt de crue varie selon la distance à l'embouchure et serait de 10 cm dans la partie proximale et d'environ 3 cm à la limite du prodelta, d'après les données de Béryllium 7 (C. Rabouille communication personnelle) et les observations visuelles. Au début de l'épisode de crue, les sédiments présentaient de fortes teneurs en matière organique (4% PS de Corg) et une distribution granulométrique particulière caractérisée par un mélange de limons et de particules grossières. Le second dépôt de crue, caractérisé par un sédiment sableux et pauvre en carbone organique (environ 1% PS), est visible uniquement à l'embouchure (station A) dans les 2 premiers centimètres de la carotte. Le sédiment apporté par les crues n'est que temporairement déposé à l'embouchure proche du Rhône (Maillet et al., 2006). En l'espace d'un mois, il est possible que le transport latéral, le tri hydrodynamique et la remise en suspension par la houle aient pu remobiliser une partie de ces apports. Ces processus conduisent généralement à l'exportation des particules les plus fines vers le large tandis que la fraction la plus grossière et les débris demeurent à l'embouchure comme cela est le cas dans le Golfe du Lion (Tesi et al., 2007) et dans le Golfe du Mexique (Goñi et al., 1998).

5.4.3 Comparaison de l'influence des crues sur l'intensité du recyclage et sur le compartiment bactérien

Lors de l'événement de crue de juin 2008, Cathalot et al. (2010) ont observé un changement drastique de la demande benthique en oxygène (diminution de 20-30%) dans le prodelta et un retour à l'état initial en décembre 2008. D'après ces auteurs, la diminution de la demande en oxygène serait induite par un apport massif de matériel faiblement réactif. Différents descripteurs quantitatifs de la matière organique ont précédemment été utilisés pour expliquer les flux diffusifs à l'interface eau-sédiment dans le système deltaïque du Rhône (Pastor et al., 2011a). Ces auteurs ont suggéré que la demande diffusive en oxygène (DOU) était contrôlée par les changements quantitatifs plutôt que qualitatifs de la matière organique sédimentaire. A partir des valeurs de DOU, mesurées par Cathalot et al. (2010) en 2008, et des descripteurs de la matière organique présentés dans ce chapitre, une matrice de corrélations a été établie (**Table 5.6**) afin d'identifier les paramètres biochimiques qui pourraient potentiellement expliquer les flux d'oxygène. D'après l'analyse statistique, les descripteurs biochimiques qui expliquent le mieux la demande benthique en oxygène en juin

2008 sont la teneur en carbone organique et l'état de dégradation de la fraction pigmentaire. Cependant, les faibles coefficients de corrélation suggèrent qu'un autre facteur explique les flux. En décembre, la consommation en oxygène des sédiments était fortement corrélée avec le DI et l'IP et ainsi qu'avec la fraction labile de la matière organique (Chl-*a*). La demande diffusive en oxygène à cette époque semble donc principalement contrôlée par les changements qualitatifs de la matière organique sédimentaire.

Table 5.6 Coefficients de corrélation de Pearson et valeurs de *p* entre les flux diffusifs et les données biochimiques des sédiments de surface récoltés pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 et Bent-2.

DOU	Bent-1		Bent-2	
	Coef.	***p***	**Coef.**	***p***
d(0,5)	-0.044	0.893	0.602	0.21
Corg	**0.585**	0.046	0.441	0.38
Ntot	0.539	0.076	0.052	0.93
C/N	0.153	0.634	0.544	0.26
IP	**0.579**	0.049	**0.982**	0.001
Chl-a	0.573	0.052	**0.918**	0.010
Chl-b	**0.591**	0.043	**0.934**	0.006
Phéo-a	-0.079	0.806	-0.440	0.38
AAT	0.333	0.289	0.262	0.62
AAD	0.515	0.087	-0.653	0.16
AAD/AAT	0.269	0.398	**-0.820**	0.045
DI	0.469	0.135	**0.959**	0.003

En gras, valeurs significatives au seuil alpha=0,05. *Abréviations* : Coef. = coefficients de corrélation, d(0.5) = diamètre médian des grains, Corg = carbone organique, Ntot = azote total, IP = indice pigmentaire, Chl-*a*, -*b*, -*c* = chlorophylles-*a*, et -*b*, Phéo-a = phéopigments-*a*, AAT et AAD = acides aminés totaux et disponibles, DI = indice de dégradation.

Bien que les représentants de la faune benthique soient aussi des consommateurs d'oxygène, la demande en oxygène par le compartiment benthique résulte principalement de la reminéralisation de la matière organique par le compartiment bactérien pendant la diagénèse précoce (Berner, 1980; Froelich et al., 1988). Des modifications dans l'activité ou l'architecture du compartiment bactérien peuvent très vraisemblablement expliquer la diminution des flux d'oxygène à l'interface eau-sédiment pendant la crue de juin 2008. En juin 2008, les communautés bactériennes présentes dans le dépôt de crue fraîchement déposé étaient homogènes sur l'ensemble du dépôt de crue et différentes de celles des autres échantillons (**Figure 5.12**). Cependant, les communautés bactériennes n'étaient pas caractérisées par un ribotype dominant comme cela a pu être observé pour d'autres groupes taxonomiques. Ainsi, Goineau et al. (2011b) ont mis en évidence la présence d'une espèce dominante de foraminifère opportuniste, *Leptohalysis scottii,* dans le dépôt de crue de juin

2008 et concluent à une colonisation rapide du sédiment fraîchement déposé. Une tendance similaire a été observée pour la macrofaune avec l'augmentation de la densité des espèces opportunistes 1 à 3 mois après des crues du Rhône survenues entre 1993 et 1996 et le déclin drastique de ces populations dans les mois qui suivent (Salen-Picard et al., 2003). Le temps de renouvellement élevé (Fischer et al., 2002) et la réponse rapide des bactéries à la suite d'apports de matière organique labile ou de l'homogénéisation des sédiments (Findlay et al., 1990b) pourraient expliquer une colonisation rapide du sédiment fraîchement déposé. Cependant, lors de la crue de juin 2008, l'homogénéité des communautés et l'augmentation de la diversité de pics CE-SSCP du dépôt de crue semblent indiquer la présence d'une population bactérienne déjà établie, c'est-à-dire d'origine fluviatile. Dans le système deltaïque du Rhône, Troussellier et al. (2002) ont suggéré qu'un nombre très limité de bactéries d'eau douce pouvait survivre dans des conditions marines. Au cours de la campagne CHACCRA Bent-1, une classification des cellules bactériennes par leur contenu en acides nucléiques a révélé que les cellules à faible teneur en acides nucléiques (cellules LNA pour « Low Nucleic Acid content ») comptaient pour 66% de la communauté bactérienne totale de l'eau de fond de l'embouchure du Rhône (station A; Cathalot, 2009). Différents auteurs suggèrent que les cellules ayant un faible contenu en acides nucléiques seraient moins actives que celles disposant d'un plus fort contenu en acides nucléiques (Jellett et al., 1996) et que les bactéries à faible teneur en acides nucléiques représenteraient les cellules inactives et mortes (Gasol et al., 1999). Ainsi, ces résultats semblent confirmer l'origine fluviatile des bactéries présentes dans le dépôt de crue et permettraient d'expliquer les faibles demandes en oxygène par le compartiment benthique pendant l'épisode de crue.

En décembre 2008, la structure des communautés bactériennes dépend peu de la distance à l'embouchure du Rhône et de la profondeur dans le sédiment. La structure des communautés bactériennes présentes dans les sédiments déposés par la crue est peu différenciée du reste des échantillons à l'inverse de la crue de juin. Lors d'un suivi annuel du fleuve Mulargia (Italie) incluant un événement de crue, Zoppini et al. (2010) n'ont pas constaté de différence majeure dans la composition des communautés bactériennes benthiques entre les différentes périodes d'échantillonnage et suggèrent que ces communautés sont habituées à vivre dans un système dynamique. De plus, Cathalot et al. (2010) expliquent que le retour à l'état initial des flux d'oxygène en décembre 2008 résulte d'une combinaison de tous les processus biogéochimiques se déroulant dans la colonne sédimentaire : une nouvelle interface se forme, les différentes espèces chimiques diffusent, de nouveaux gradients s'établissent, les bactéries marines colonisent les sédiments nouveaux et

consomment le carbone organique (Deflandre et al., 2002; Mucci et al., 2003; Sundby, 2006). En l'espace d'un mois, les bactéries marines peuvent coloniser le sédiment nouvellement déposé ce qui expliquerait pourquoi la structure des communautés bactériennes ne présentait plus de signes distinctifs de la perturbation engendrée par la crue automnale. Enfin, dans les sédiments perméables (sable), Bühring et collaborateurs (2005) ont observé une absence de forts gradients dans les patrons des communautés microbiennes, probablement à cause des mécanismes de transport efficace (principalement d'advection) qui influencent fortement la vie benthique dans ces sédiments. Les sédiments du dépôt de crues de novembre étant très grossiers, ceci pourrait expliquer l'absence d'une structure de communauté bactérienne spécifique dans le dépôt de crue.

5.4.4 Influence de la qualité de la matière organique sur la structure des communautés bactériennes

Dans les environnements deltaïques qui se caractérisent par une granulométrie généralement fine, la présence de gradients abiotiques et biotiques influence la structure des communautés bactériennes. En effet, plusieurs études ont révélé un changement de la structure des communautés bactériennes pélagiques et benthiques le long du gradient estuarien (Castle et Kirchman, 2004), avec comme principaux facteurs du changement : la salinité (Bernhard et al., 2005; Troussellier et al., 2002; Bernhard et al., 2007; Hewson et Fuhrman, 2004; Freitag et al., 2006; Crump et al., 2004) et les sels nutritifs (Hewson et Fuhrman, 2004; Manini et al., 2004; Smith et al., 2007). D'autres variables environnementales, telles que la matière organique particulaire, peuvent également influencer la structure des communautés bactériennes en milieu marin (Luna et al., 2004; Fazi et al., 2005; Polymenakou et al., 2005; Hewson et al., 2007). Cependant les relations entre la structure des communautés bactériennes et les caractéristiques de la matière organique ont été très peu étudiées à l'interface continent-océan (Zoppini et al., 2010).

La composition de la matière organique ainsi que la granulométrie du sédiment a permis d'expliquer les changements de communautés bactériennes le long du transect dans le système deltaïque du Rhône. En juin 2008, la structure des communautés bactériennes benthiques était liée principalement à l'état de dégradation (DI), à la qualité nutritionnelle (teneurs en acides gras polyinsaturés), à la teneur en acides gras spécifiques de plantes vasculaires, c'est-à-dire aux apports continentaux, et dans une moindre mesure à la teneur en azote total (**Figure 5.14**). L'importance de la quantité et de la qualité de la matière organique pour le compartiment bactérien benthique a été démontrée dans diverses études (Fischer et al.,

2002; Luna et al., 2004; Fazi et al., 2005; Polymenakou et al., 2005). Ainsi, Fazi et al. (2005) ont montré une relation étroite entre la qualité des substrats et la composition de l'assemblage microbien sur différents types de détritus (feuille, racine, matière organique fine, biofilm). De plus, la relation entre la structure des communautés bactériennes et la teneur en acides gras spécifiques de plantes vasculaires est cohérente avec les résultats de Fabiano et Danovaro (1994) qui ont montré que dans les sédiments estuariens les bactéries hétérotrophes étaient largement associées aux phytodétritus (phéopigments). En juin, le dépôt de crue se caractérise par la présence de phytodétritus et d'une communauté bactérienne spécifique ce qui tend à confirmer l'origine fluviatile des bactéries dans ce dépôt.

En décembre 2008, la variable expliquant le mieux la structure des communautés bactériennes benthiques n'est pas une variable biochimique mais un paramètre physique : la granulométrie (**Figure 5.15**). Une étude récente a montré que la composition des communautés bactériennes marines différait entre les sédiments fins et grossiers, avec une diversité plus élevée dans les sédiments fins (Franco et al., 2007). L'influence de la granulométrie sur le compartiment bactérien pourrait être liée à des effets directs tels que la surface des particules ou à des effets indirects comme la perméabilité du sédiment et l'accessibilité des espaces interstitiels (Santmire et Leff, 2007). Lors d'une expérience en mésocosme, Navel et al. (2011) ont en effet montré que le changement de perméabilité de la couche sédimentaire de surface induisait un changement de la communauté bactérienne. L'analyse canonique des correspondances (**Figure 5.15**) a révélé également que la structure des communautés bactériennes benthiques était fortement dépendante de l'état de fraîcheur de la fraction pigmentaire (IP) et des acides gras spécifiques au phytoplancton. Ainsi, la matière organique associée aux particules est aussi un facteur expliquant le changement de composition des communautés bactériennes dans les sédiments (Luna et al., 2004; Polymenakou et al., 2005; Franco et al., 2007). Les teneurs élevées en biomarqueurs phytoplanctoniques mesurées dans les sédiments du plateau adjacent coïncident avec une structure particulière des communautés bactériennes à ces stations (**Figure 5.15**) ce qui suggère une augmentation de l'influence de la matière organique d'origine marine. Une étude a effectivement montré que la composition des communautés bactériennes en Mer du Nord était influencée par la quantité de matière organique labile, issue de la sédimentation du phytoplancton (Franco et al., 2007).

5.4.5 Comparaison des caractéristiques sédimentaires des dépôts de crue

Le matériel terrigène déposé à la suite de la crue cévenole de novembre 2008 présente une signature fortement différente de celles des dépôts charriés après l'ouverture du barrage de Serre-Ponçon au printemps 2008 comme le montre le résultat de l'analyse en composante principale réalisée sur les sédiments de la partie proximale du prodelta, correspondant à la zone la plus exposée à l'influence des crues (**figure 5.20)**. La première composante principale explique 37% de la variance totale et reflète la période d'échantillonnage avec une opposition marquée entre les dépôts sédimentaires de la crue printanière et ceux de la crue automnale. La deuxième composante principale explique 32,3% de la variance totale et reflète un gradient de quantité et de qualité de la matière organique. Il oppose d'une part, le premier dépôt de crue de novembre correspondant à une matière organique peu réfractaire et riche en carbone organique et d'autre part, les dépôts de la crue de juin et le deuxième dépôt de la crue de novembre constitués d'une matière organique réfractaire et pauvre en carbone organique dans les sédiments de surface. Tout comme le montre la **figure 5.18**, cette analyse multivariée permet de distinguer 3 groupes constitués : du dépôt de crue de juin (1); du deuxième dépôt de crue de novembre (2) et des couches profondes du sédiment incluant le premier dépôt de crue de novembre (3). Ces différences entre les deux périodes peuvent dépendre de plusieurs facteurs tels que la variété géologique des bassins versants affectés par la crue, le débit du fleuve et la saison.

L'événement de crue du Rhône de juin 2008 est causé principalement par la crue de la Durance. Une partie du bassin versant de la Durance (14 000 km^2) est située sur les zones de marnes du Callovo-Oxfordien qui sont actuellement soumises à une érosion intense (de 70 à 120 $T.ha^{-1}.an^{-1}$), étant très riches en argile et dépourvues de végétation (Richy, 1992; Richard, 1993; dans Pont et al., 2002). L'ouverture du barrage de Serre-Ponçon sur la Durance a eu pour conséquence la libération d'une quantité importante d'eau et le curage du bassin de rétention composé de sédiments fins (**Figure 5.21 A**), ce qui se traduit par le dépôt dans le prodelta d'un matériel dérivé des sols, pauvre en matière organique (Corg ~1%), et dégradé (DI). De plus, le manque de végétation sur la zone de marnes entraîne de faibles apports de détritus végétaux et se traduit par de faibles quantités de biomarqueurs de plantes vasculaires (chlorophylle-*b*, acides gras à longue chaîne) dans le dépôt de crue. Au travers des teneurs en lignine, du rapport N/C et des valeurs de $\delta^{13}C$, Tesi et al. (2007) avaient mis en évidence une forte contribution de la matière organique terrestre dérivée des sols en avril 2005 au cours

d'une crue printanière du Rhône. Lors d'une crue automnale du Pô, le même constat avait été réalisé avec un dépôt de crue dominé par du matériel âgé, pauvre en lignine, et adsorbé sur des particules fines (Tesi et al., 2008). A l'inverse, le bassin versant affecté en novembre est fortement végétalisé. Il inclut par exemple le Parc national des Cévennes qui est le plus boisé des parcs nationaux métropolitains avec un taux de boisement supérieur à 55 %.

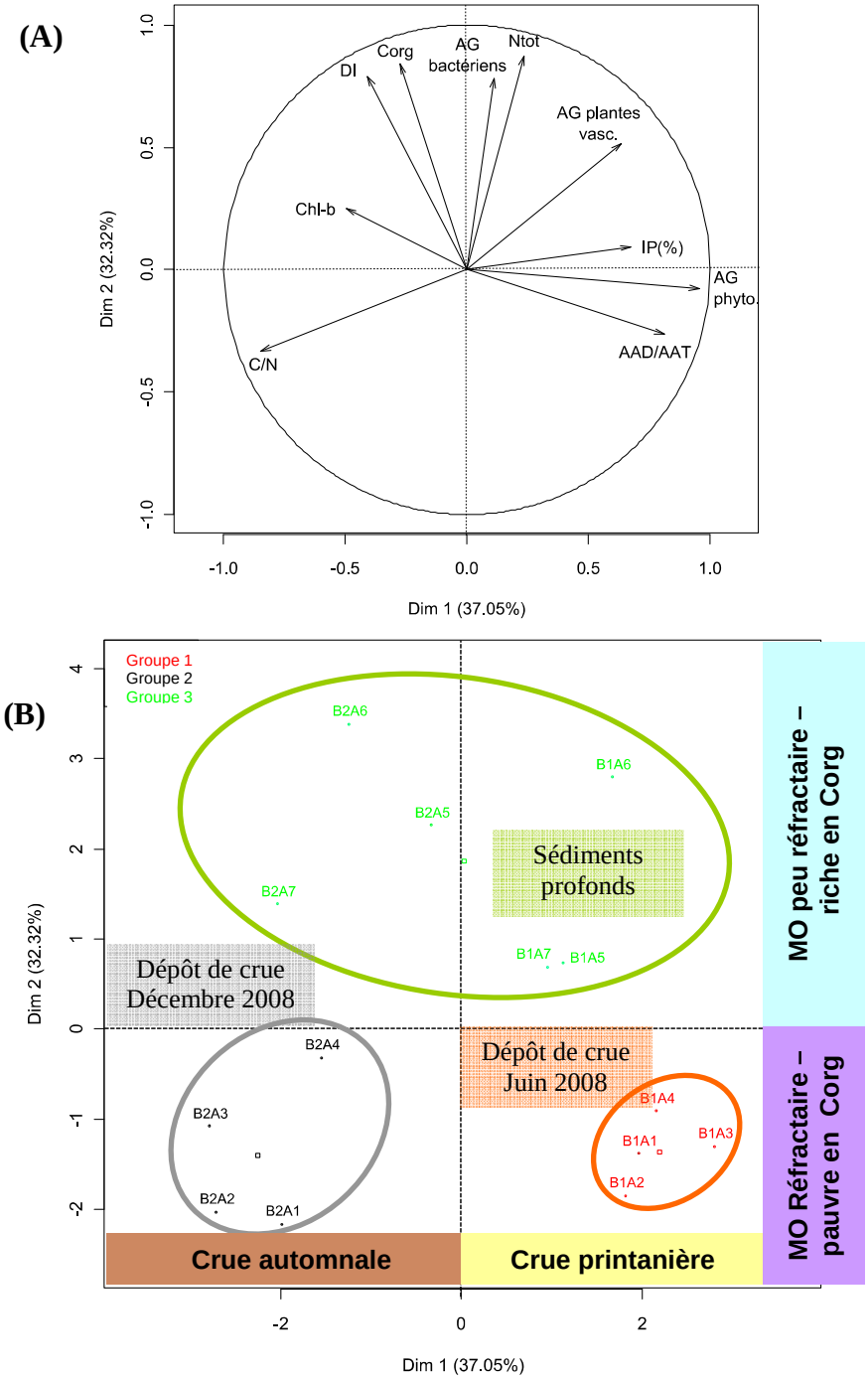


Figure 5.20 Analyse en composantes principales (ACP) permettant l'étude des interactions entre les caractéristiques globales et moléculaires de la matière organique des couches sédimentaires de la station A, échantillonnée en juin et décembre 2008. Projection des variables **(A)** et des couches sédimentaires **(B)** dans le premier plan de l'ACP.

Les saisons auxquelles ont lieu les crues peuvent être également déterminantes dans la signature des dépôts de crue. La **figure 5.20** montre que les premiers sédiments déposés lors de la crue de novembre 2008 sont caractérisés par de fortes concentrations en carbone organique et en marqueurs de plantes vasculaires, ainsi que par une fraction protéique peu dégradée (DI compris entre 0,1 et 0,2). Cet état de dégradation de la matière organique est cohérent avec les mesures antérieures de DI réalisées sur des macrodétritus récoltés dans la zone d'étude (DI=0,3), et sur des sédiments de surface récoltés en avril 2007 à proximité de l'embouchure du Rhône (DI=0,1). Au début du mois de novembre, les fortes pluies, qui ont affecté la rive gauche du fleuve (c'est à dire les départements du Gard, de la Lozère, de l'Ardèche, et de la Haute-Loire), ont contribué au lessivage de la matière organique présente sur le sol et les berges des rivières. À cette période de l'année, la litière végétale est enrichie en feuilles mortes, fraîchement tombées pendant l'automne. Les résultats biochimiques et sédimentaires (présence d'une fraction grossière), couplés à une observation microscopique du sédiment, confirment la présence de phytodétritus de plantes vasculaires au début de la crue. (**Figure 5.21 C**).

La présence de fragments de plantes dans les sédiments de surface du prodelta du Rhône a précédemment été démontrée en automne par Tesi et al. (2007). Une seconde source de matière organique, le phytoplancton, est également sujette aux variations saisonnières et des efflorescences printanières sont classiquement observées en milieu aquatique (Lefevre et al., 1997; Pujo-Pay et al., 2006). En juin 2008, la présence de biomarqueurs phytoplanctoniques dans le nouveau dépôt, couplée à une fraction pigmentaire peu dégradée (IP = 38,54 ± 4,4%) (**Figure 5.20**), suggère la présence d'une communauté phytoplanctonique dans la rivière pendant la crue. Dans les conditions de référence (Avril 2007), nous avions également décelé l'empreinte d'un apport phytoplanctonique fluviatile dans les sédiments de surface près de l'embouchure du Rhône. La matière organique sédimentaire était caractérisée par un état de dégradation de la fraction pigmentaire relativement similaire à celle du dépôt de juin (IP = 32,26%). La plus forte proportion de chlorophylle-*c* par rapport à la chlorophylle-*b* (**Table 5.7**) et la teneur élevée en chlorophylle-*a* (1,13 µg.l^{-1}) dans l'eau de surface à l'embouchure (station A) au moment de la crue confirme cette hypothèse. De même, le déséquilibre entre la chlorophylle-*a* et les pigments accessoires dans le panache de dilution suggère la présence de cyanobactéries. Les cyanobactéries sont couramment observées en eaux douces et dans des environnements stagnants particulièrement eutrophisés (Dokulil et Teubner, 2000; Havens, 2008; Afssa et Afsset, 2006). Cependant le déséquilibre entre les

pigments accessoires -*c* et -*b* n'est plus visible dans le dépôt de crue, la taille des cyanobactéries (1 à 10 microns) les empêchant probablement de sédimenter.

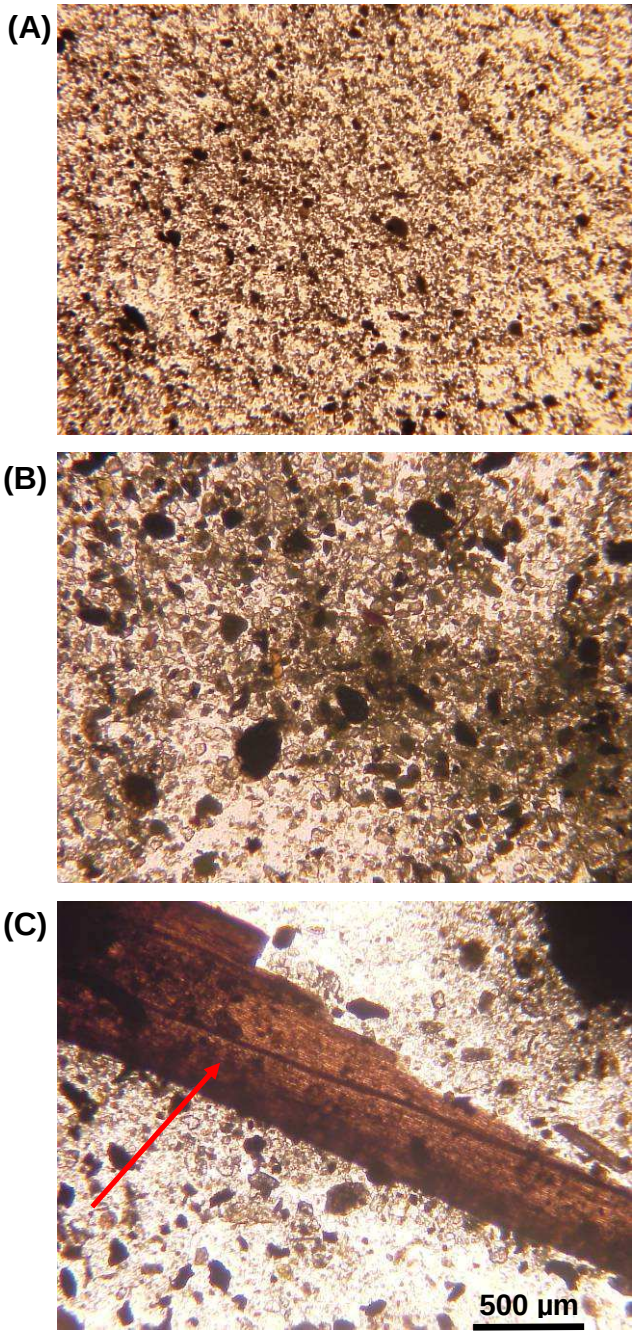


Figure 5.21 Sédiments observés au microscope aux grossissements X2,5 sous lumière réfléchie oblique et axiale : **(A)** dépôt de crue de juin 2008 (couche 0-0,5 cm), **(B)** deuxième dépôt de crue de novembre (couche 0-0,5 cm) et **(C)** premier dépôt de crue de novembre (couche 7-10 cm). Les clichés sont réalisés à l'aide du logiciel Visilog 6.2 couplé à une caméra Sony (DFW-X700) montée sur un microscope Leitz DIAPLAN.

Table 5.7 Composition en pigments chlorophylliens dans la colonne d'eau en juin et décembre 2008. Concentrations en $\mu g.l^{-1}$ (moyenne, n=2).

Station	Prof.	Prélèvement	Chl-a	Chl-a/Chl-c	Chl-a/Chl-b	Chl-b/Chl-c	(Chl-*b* +Chl-*c*)/Chl-*a*	IP (%)
CHACCRA Bent-1								
A	25	surface	1.13	13.4	28.8	0.47	0.11	44.8
		fond	0.25	7.1	8.5	0.84	0.26	52.6
J	86	surface	0.58	6.6	12.7	0.52	0.23	87.1
		intermédiaire	0.11	6.8	8.9	0.76	0.26	68.4
		fond	0.04	5.3	9.8	0.54	0.29	48.5
U	90	surface	0.34	6.4	15.0	0.42	0.22	96.0
		intermédiaire	0.45	6.2	5.5	1.13	0.34	98.3
		fond	0.18	7.2	11.5	0.63	0.23	76.8
CHACCRA Bent-2								
A	25	surface	0.38	7.0	7.3	0.95	0.28	65.2
		fond	0.24	7.4	7.3	1.02	0.27	73.0
B	56	surface	0.28	6.8	6.1	1.12	0.31	73.6
		intermédiaire	0.21	7.1	5.7	1.25	0.32	74.5
		fond	0.15	5.9	5.6	1.04	0.36	73.1

Abréviations : Prof. = profondeur de la station, Chl = chlorophylle, IP = indice pigmentaire.

En décembre, la quantité quasi inexistante de biomarqueurs phytoplanctoniques dans l'ensemble du dépôt de crue de novembre 2008 indique une faible abondance de phytoplancton d'eau douce dans les rivières à cette période de l'année. Ce résultat est corroboré par les analyses pigmentaires, réalisées sur des échantillons de la colonne d'eau, qui indiquent une faible concentration en chlorophylle-*a* et une proportion équivalente entre les pigments accessoires en automne (**Table 5.7**).

En fonction du débit des rivières, les tailles des particules transportées sont plus ou moins importantes. À faibles débits, les sédiments les plus fins sont transportés en suspension alors que les particules les plus grossières, restées au repos, sont transportées par charriage pendant des conditions de fortes énergies (débits élevés). Pendant la crue automnale, les forts débits mesurés (maximum 4806 $m^3.s^{-1}$) ont favorisé l'érosion et le transport des alluvions grossières (forte contribution de sablons), pauvres en matière organique et déjà dégradées, jusqu'à l'embouchure du fleuve. Le charriage de particules grossières pendant les crues a été observé précédemment sur la zone d'étude (Antonelli et al., 2008; Thomas, 1997) et il avait été suggéré à cette occasion que les conditions de forts débits provoquaient tout d'abord la remise en suspension du matériel ancien déposé sur le lit du Rhône, puis son expulsion pendant les crues et enfin sa déposition dans la zone du prodelta. D'après le résultat de l'analyse multivariée (**Figure 5.19**), cet apport sédimentaire se caractérise par un rapport C/N élevé, indiquant un apport terrigène. Ces valeurs sont similaires à celles observées pour

les sédiments du Mississippi (Goñi et al., 2003) et la matière organique particulaire grossière des sédiments de l'Amazone et de ses affluents (Hedges et al., 1994, 2000). Ces rapports élevés seraient liés à la présence de phytodétritus relativement frais dérivés de plantes dans les sédiments (Hedges et al., 1994, 2000). Comparées à ces études, nos valeurs de carbone organique sont faibles et la matière organique est dégradée, ce qui tend à suggérer la présence de débris ligneux fortement dégradés dans les sédiments apportés à l'embouchure. Les photographies microscopiques réalisées sur le sédiment transporté à la fin de la crue de novembre (couche 0-0,5 cm) le confirment, puisque des débris organiques ont été observés (**Figure 5.21 B**).

5.5 Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de mettre en évidence une empreinte nette des crues :

- Les crues modifient le patron de distribution de la granulométrie et des caractéristiques biochimiques du sédiment de la zone sous influence du Rhône.
- L'empreinte des événements de crue est visible exclusivement dans la zone du prodelta.
- Pendant ces événements épisodiques, l'épaisseur des dépôts de crue atteint jusqu'à 30 cm en juin et 10 cm (voire plus) en décembre 2008 au débouché du Rhône (Comm. Pers. Roselyne Buscail).

La forte variabilité des propriétés physiques et biochimiques des apports continentaux influence fortement la structure des communautés bactériennes avec des différences marquées entre les deux campagnes océanographiques.

- En juin 2008, l'état de dégradation et la qualité nutritionnelle de la matière organique expliquent le maximum de variance de la structure des communautés bactériennes. L'événement de crue printanier est clairement visible au travers de la structure des communautés bactériennes, laissant supposer la présence d'une communauté fluviatile plutôt que marine dans le dépôt de crue.
- A l'inverse, en décembre 2008, l'influence de l'événement de crue automnal sur la structure des communautés bactériennes n'est pas observée. Une interaction complexe entre les propriétés physiques du sédiment (granulométrie) et la composition de la matière organique associée (quantité, qualité et origine de la matière organique) est

nécessaire pour expliquer la structure des communautés bactériennes dans le système deltaïque du Rhône. Il serait intéressant de prendre en compte les composés chimiques (Fe, Mn) et les éléments nutritifs (PO_4, NO_2, NO_3, NH_4^+, Si) présents dans les sédiments. Les relations entre les communautés bactériennes et les gradients physico-chimiques seront prochainement abordés dans le cadre d'une collaboration avec Mlle Lucie Pastor (EAS-Georgia Institute of Technology), Mr Bruno Deflandre (EPOC-Université de Bordeaux) et Mr Eric Viollier (IPGP-Université Diderot Paris 7).

L'ensemble des résultats a permis de mettre en évidence des signatures différentes entre les deux événements de crues.

- Les signatures des événements de crue sont fortement dépendantes des caractéristiques du bassin versant, de la saison et des conditions hydrologiques.
- La crue de juin 2008 résulte d'un événement atypique, l'ouverture du barrage de Serre-Ponçon, mais la signature biochimique et granulométrique du dépôt est caractéristique d'un événement de crue « classique » (Tesi et al., 2007, 2008). Cette crue a apporté un matériel dérivé des sols relativement vieux et réfractaire lié au curage du bassin de rétention de Serre Ponçon.
- En novembre 2008, la signature de l'évènement de crue est plus complexe avec dans un premier temps le dépôt d'un matériel riche, dérivé des plantes supérieures, relativement jeune et peu dégradé et dans un second temps le dépôt d'un matériel relativement réfractaire lié au charriage du lit de la rivière.

Les apports liquides erratiques du Rhône, couplés à la forte variabilité des caractéristiques biochimiques des sédiments apportés dans le prodelta, mettent en évidence l'instabilité de ce système. Dans un environnement fortement perturbé, il est difficile d'observer les processus diagénétiques qui se produisent le long de la colonne sédimentaire. Afin d'étudier la dégradation de la matière organique dans les sédiments, il est nécessaire de considérer les zones à faible taux d'accumulation ou de réaliser des expériences de dégradation *ex situ*, ce qui fera l'objet du **chapitre 6**.

Chapitre 6

Chapitre 6

Réactivité biochimique de la matière organique dans les sédiments prodeltaïques : expérience de laboratoire

6.1 Contexte de l'étude

Comme nous l'avons vu en introduction, la dégradation de la matière organique dans les sédiments marins joue un rôle majeur dans le cycle global du carbone et des nutriments (Ding et Sun, 2005). Les zones deltaïques sont d'importantes zones de préservation du carbone puisque 40 à 50% de la séquestration globale de carbone se produit dans ces régions (Berner, 1982; Hedges et Keil, 1995). De nombreux facteurs affectent la préservation de la matière organique dans les sédiments marins (Canfield, 1994), tels que la concentration en oxygène dissous, l'adsorption de cette matière sur des surfaces minérales (Keil et al., 1994), la géopolymérisation (Berner, 1980), l'accumulation de métabolites (par exemple, l'ammonium, les produits de fermentation dissous, les sulfures; Canfield, 1994) et également la composition moléculaire de la matière organique (Sun et al., 1993, 2004; Harvey et al., 1995; Ding et Sun, 2005). En effet, les molécules organiques sont décomposées à des taux différents selon leurs structures chimiques et la structure cellulaire à laquelle elles contribuent ou ont contribué (Cowie et Hedges, 1992; Sun et al., 1993, 2000; Harvey et al., 1995; Ding et Sun, 2005).

Malgré l'importance des prodeltas dans le cycle du carbone, les mécanismes régissant le devenir de la matière organique dans ces environnements dynamiques ne sont que partiellement décrits. En ce qui concerne le prodelta du Rhône, les processus biogéochimiques par exemple (Pastor et al., 2011b) ont été étudiés, mais la réactivité biochimique des composés organiques n'a pas été évaluée. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier le potentiel de dégradabilité et de préservation de la matière organique dans cette zone et en considérant les apports continentaux généralement considérés comme réfractaires (Ittekkot, 1988; Hedges et al., 1997). La démarche consiste à décrire la cinétique de dégradation de plusieurs composantes de la matière organique : les pigments, les acides aminés et les acides gras, à partir d'une expérience d'incubation en mésocosmes réalisée sur du sédiment de surface récolté dans le prodelta du Rhône en juin 2009.

6.2 Approche méthodologique

6.2.1 Echantillonnage et conditionnement des sédiments

Afin d'étudier la cinétique de dégradation de la matière organique du prodelta, une incubation de sédiment a été réalisée en conditions contrôlées. Pour cela, des sédiments ont été récoltés dans la partie proximale du prodelta (station A, **Figure 3.2** et **Table 3.1**) au cours de la campagne CHACCRA Bent-3, réalisée en juin 2009. Quatorze carottes ont été conditionnées à bord. Les couches de surface d'une épaisseur de 1 cm ont été regroupées dans un bécher en verre, placées à l'obscurité et conservées à 18°C ; l'eau surnageante a été aérée par bullage pour éviter l'anoxie des sédiments. Au laboratoire, le sédiment a été tamisé sur 0,5 mm, afin d'éliminer la macrofaune et les macrodétritus, puis homogénéisé manuellement à l'aide d'une spatule en inox. Des interfaces eau-sédiment ont été reconstruites en déposant une couche de sédiment d'un centimètre d'épaisseur dans 10 coupelles en pyrex® à fond plat de 10 cm de diamètre et de 1,5 cm de hauteur.

6.2.2 Dispositif expérimental d'incubation

Le dispositif expérimental est un système en circuit ouvert, constitué d'un bac en plexiglas® contenant 40 L d'eau de mer (**Figure 6.1**). Le renouvellement de l'eau du bac est assuré à partir d'un réservoir « tampon » alimenté en continu avec de l'eau de mer du large. Le réservoir permet le contrôle des conditions de température et de salinité ainsi que l'oxygénation de l'eau. Avant d'arriver dans le bac d'incubation, l'eau de mer est filtrée en passant sur de la mousse polyuréthane et au travers d'un filtre cartouche d'une porosité de 5 µm. L'expérience a été conduite pendant 40 jours, à l'obscurité et dans les conditions de température (18°C) et de salinité (38,2 ‰) mesurées lors du prélèvement.

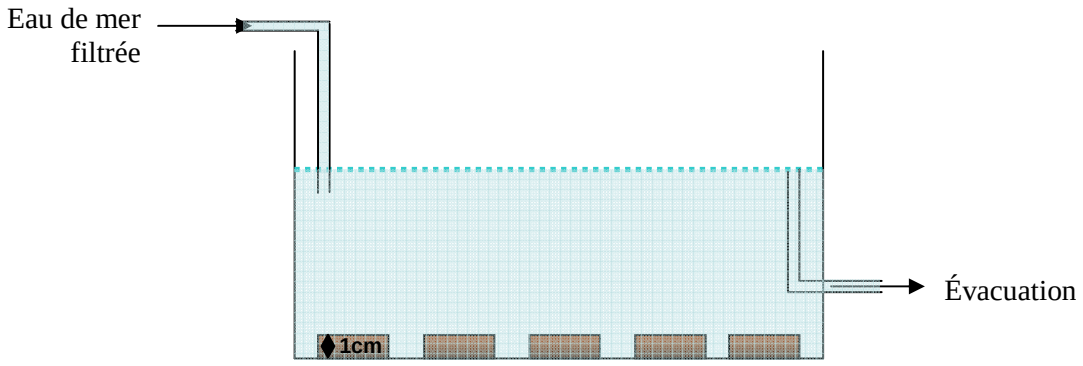


Figure 6.1 Dispositif expérimental d'incubation

Les analyses du sédiment ont été réalisées sur des coupelles prélevées aléatoirement aux temps 0, 3, 7, 13, 26 et 40 jours. Trois coupelles ont été prélevées en début et fin d'expérience, et une seule aux temps intermédiaires. Les caractéristiques de la matière organique ont été déterminées au laboratoire.

6.2.3 Traitement des données

Des comparaisons de moyennes (tests non-paramétriques : U Mann-Whitney) ont été réalisées sur les concentrations en début et en fin d'incubation afin de mettre en évidence un effet potentiel de la dégradation de la matière organique et de ses différentes composantes.

Pour estimer les constantes de dégradation des différentes composantes de la matière organique, le modèle « Two-G » proposé par Rice et Hanson (1984) a été utilisé. Dans ce modèle, on fait le postulat que la matière organique est composée de deux fractions de réactivités différentes : une fraction labile (G1) et une fraction réfractaire (G2). A chacune de ces fractions est associée une constante de dégradation : k1 et k2. Dans de nombreux cas, la constante de dégradation k_2 est proche de zéro, la fraction réfractaire peut donc être considérée comme non-dégradable (G_{ND}) (Ding et Sun, 2005).
Ces postulats permettent d'établir l'équation suivante :

$$G_t = (G_1)_0 * \exp^{(-k1t)} + G_{ND}$$

Où :

Gt	concentration totale à l'instant t
$(G_1)_0$	concentration initiale de la fraction 1
k_1	constante de dégradation fraction 1 ($jour^{-1}$)
G_{ND}	concentration de la fraction non dégradable.

Les constantes de dégradation des modèles ont été déterminées par ajustement des modèles aux mesures expérimentales à l'aide du logiciel Sigmaplot®. La validité de l'ajustement du modèle aux données a été contrôlée à partir du test d'adéquation du khi-deux.

6.3 Résultats

6.3.1 Caractéristiques des sédiments utilisés

Données granulométriques :

Le sédiment utilisé pour l'expérience est essentiellement composé d'une fraction fine (<63 µm), comprenant des argiles et des limons à hauteur de 19,5 et 61,7%. La fraction la plus grossière (>125µm) ne représente que 15% du volume total (**Figure 6.2**). Le diamètre médian des particules est de 13,60 ± 0,17 µm.

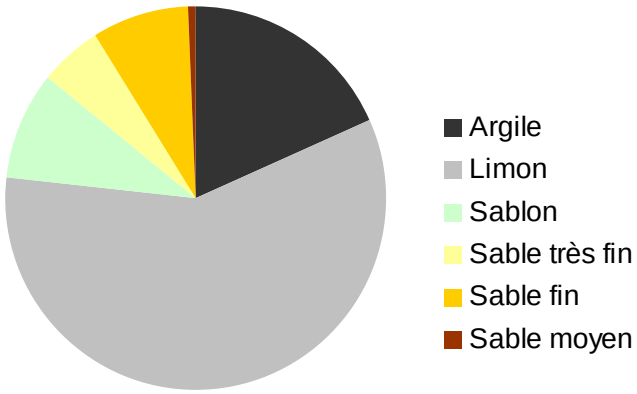


Figure 6.2 Caractéristiques granulométriques des sédiments utilisés pour l'expérience.

Comparaison des caractéristiques biochimiques de la matière organique entre le début et la fin de l'incubation :

Au début de l'expérience (T0), les teneurs en carbone organique et en azote total du sédiment sont respectivement de 1,6 et 0,14% PS (**Table 6.1**). Au terme des 40 jours d'incubation, ces teneurs ont respectivement diminué de 18 et 9% (**Figure 6.3**).

En début d'expérience, la fraction pigmentaire est caractérisée par la dominance des phéopigments-*a* (11,5 µg.g^{-1} PS) et des concentrations en chlorophylle-*a* relativement faibles (2,24 µg.g^{-1} PS). L'indice pigmentaire (IP) indique que plus de 80% de la chlorophylle-*a* est déjà dégradée. En 40 jours d'incubation, la concentration en chlorophylle-*a* diminue de 45%. La concentration en phéopigments suit une évolution identique. Elle diminue de 37,4% entre le début et la fin de l'expérience (**Figure 6.3**).

Table 6.1 Comparaison des teneurs en carbone organique, azote total, chlorophylle-*a*, phéopigments-*a*, acides aminés totaux et disponibles et acides gras totaux dans les sédiments entre le début et la fin de l'expérience d'incubation.

Concentration initiale	***Début***	***Fin***
Carbone organique (%)	1.60 ± 0.10	1.33 ± 0.02
Azote total (%)	0.14 ± 0.03	0.12 ± 0.01
Chlorophylle-*a* (µg.g^{-1}PS)	2.24 ± 0.14	1.23 ± 0.23
Phéopigments-*a* (µg.g^{-1}PS)	11.5 ± 0.5	7.21 ± 0.06
Acides aminés totaux (mg.g^{-1}PS)	2.60 ± 0.20	2.38 ± 0.26
Acides aminés disponibles (mg.g^{-1}PS)	0.49 ± 0.05	0.47 ± 0.04
Acides gras totaux (µg.g^{-1}PS)	74.1 ± 1.60	74.5 ± 4.43

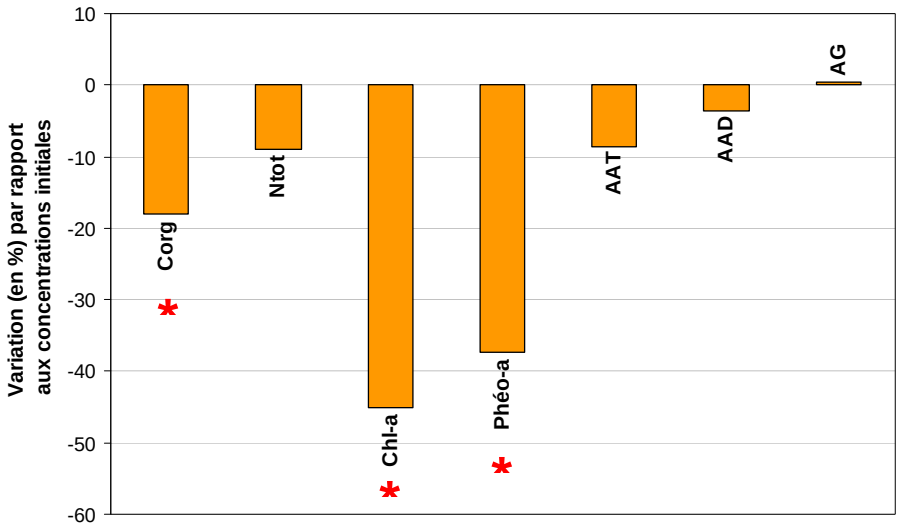


Figure 6.3 Variation (en %) des concentrations en carbone organique (Corg), azote total (Ntot), chlorophylle-*a* (Chl-a), phéopigments-*a* (Phéo-a), acides aminés totaux (AAT), et disponibles (AAD), et acides gras totaux (AG) entre le début et la fin de l'expérience. * signifie que la variation est significative (p<0,05).

Teneurs et composition en acides aminés :

Au terme des 40 jours d'incubation, les quantités d'acides aminés totaux (AAT) et disponibles (AAD) diminuent faiblement (8,6 et 3,7% pour les AAT et AAD, respectivement) (**Figure 6.3**). La concentration en acides aminés totaux en début de l'incubation est de 2,6 mg.g^{-1} PS (**Table 6.1**). Les acides aminés biodisponibles sont quant à eux peu abondants (0,49 ± 0,05 mg.g^{-1} PS), ce qui se traduit par un rapport AAD/AAT de 18%. La composition en acides aminés montre que les acides aminés dominants sont l'acide aspartique, la glycine, l'acide glutamique et l'alanine (>10% du total) (**Figure 6.4**).

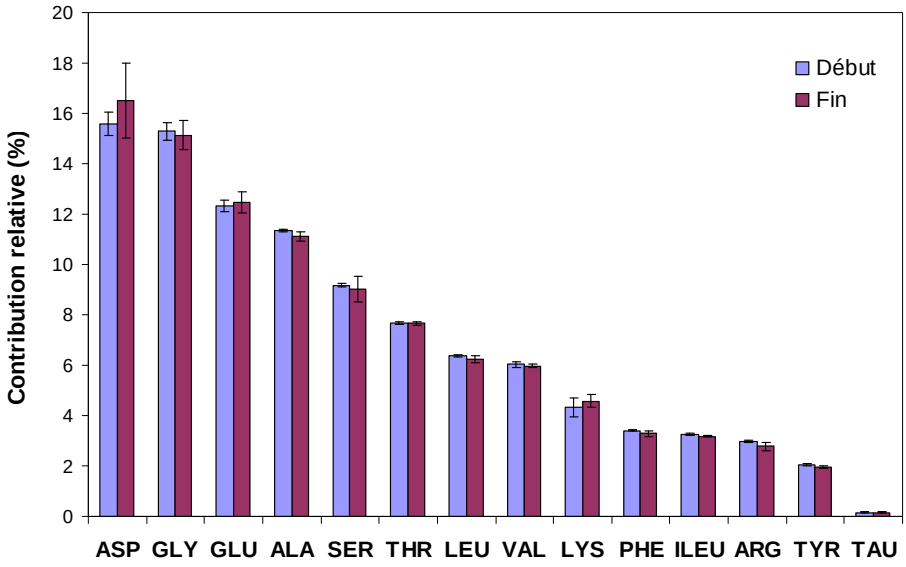


Figure 6.4 Composition en acides aminés totaux de la matière organique sédimentaire dans les sédiments au début et à la fin de l'expérience d'incubation.

Le rapport AAD/AAT est resté relativement constant durant l'expérience (**Figure 6.5**). Les tendances observées pour la fraction protéique ne sont pas significatives. Néanmoins on peut noter que la proportion du carbone total contenu dans les acides aminés tend à légèrement augmenter (11,5%) au cours de l'incubation et passe de 6,9 à 7,7%. Par contre, la fraction de l'azote total contenu dans les acides aminés n'évolue pas au cours de l'expérience (28,5 et 28,4% respectivement en début et en fin d'incubation).

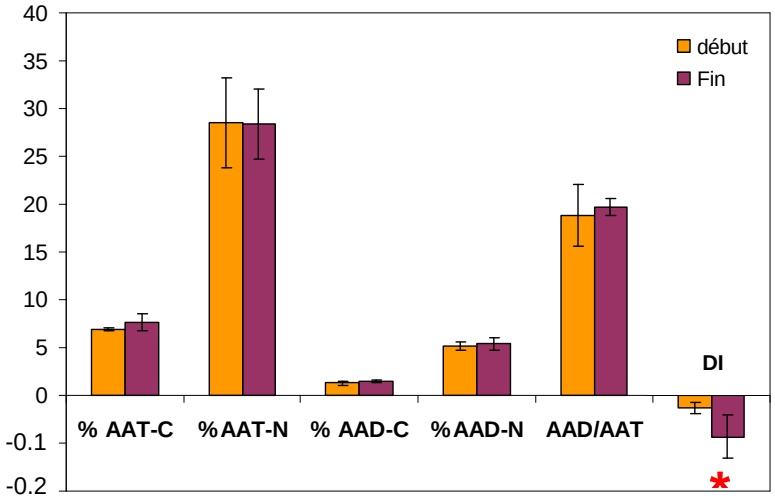


Figure 6.5 Proportions de carbone et d'azote contenues dans les acides aminés totaux (% AAT-C et %AAT-N) et disponibles (% AAD-C et %AAD-N), rapport AAD/AAT et indice de dégradation (DI) au début et à la fin de l'expérience d'incubation. * signifie que la variation est significative (p<0,05).

L'indice de dégradation de la fraction protéique diminue légèrement pendant l'incubation (**Figure 6.5**). Les valeurs de DI passent de -0,03 à -0,09 entre le début et la fin de l'expérience. Les profils d'acides aminés indiquent que la concentration de chaque composé diminue au cours de l'incubation, la diminution la plus forte est observée pour l'arginine (15%); la plus faible pour la lysine (3%) (**Table 6.2**).

Table 6.2 Evolution de la composition en acides aminés totaux. Concentrations initiales ($mg.g^{-1}PS$) des acides aminés dans les sédiments au début de l'expérience et perte (%) après 40 jours d'incubation.

Acides aminés	ASP	GLY	GLU	ALA	SER	THR	VAL	LEU	LYS	ARG	ILEU	PHE	TYR
Concentration initiale ($mg.g^{-1}$ PS)	0.45	0.25	0.39	0.22	0.21	0.20	0.15	0.18	0.14	0.11	0.09	0.12	0.08
% réduction après 40 jours	4	9	8	11	10	9	10	11	3	15	11	12	13

Abréviations : ASP = acide aspartique ; GLY = glycine ; GLU = acide glutamique ; ALA = alanine ; SER = serine ; THR = thréonine ; VAL = valine ; LEU = leucine ; LYS = lysine ; ARG = arginine ; ILEU = isoleucine ; PHE = phénylalanine ; TYR = tyrosine.

Teneurs et composition en acides gras :

Entre le début et la fin de l'expérience, les teneurs en acides gras sont comparables et proches de 74 $\mu g.g^{-1}$ PS (**Table 6.1**). L'analyse permet d'identifier 36 composés. Les acides gras saturés constituent l'essentiel du pool d'acides gras total avec des proportions similaires de composés à chaîne courte et à chaîne longue: 34,7 et 32,4% des acides gras totaux, respectivement. Les acides gras monoinsaturés représentent une part importante du pool d'acides gras (17,5%) comparativement aux acides gras polyinsaturés (6,0%) et aux composés ramifiés (8,1% ; **Figure 6.6**).

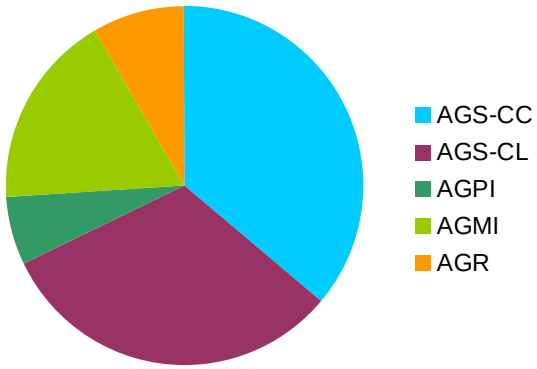


Figure 6.6 Composition du sédiment en acides gras (%) au début de l'expérimentation. *Abréviations* : AGS-CC : acides gras saturés à chaîne courte (<C20) ; AGS-CL : acides gras saturés à chaîne longue (>C20) ; AGMI : acides gras monoinsaturés ; AGPI : acides gras polyinsaturés ; AGR : acides gras ramifiés.

Les acides gras sont dominés par l'acide palmitique (16,8%), l'acide lignocérique (9,9%), l'acide palmitoléique (7,1%), l'acide béhénique (6,7%), l'acide stéarique (5,4%), et l'acide oléique (5,3%). Ces six composés représentent 51% des acides gras totaux (**Figure 6.7**).

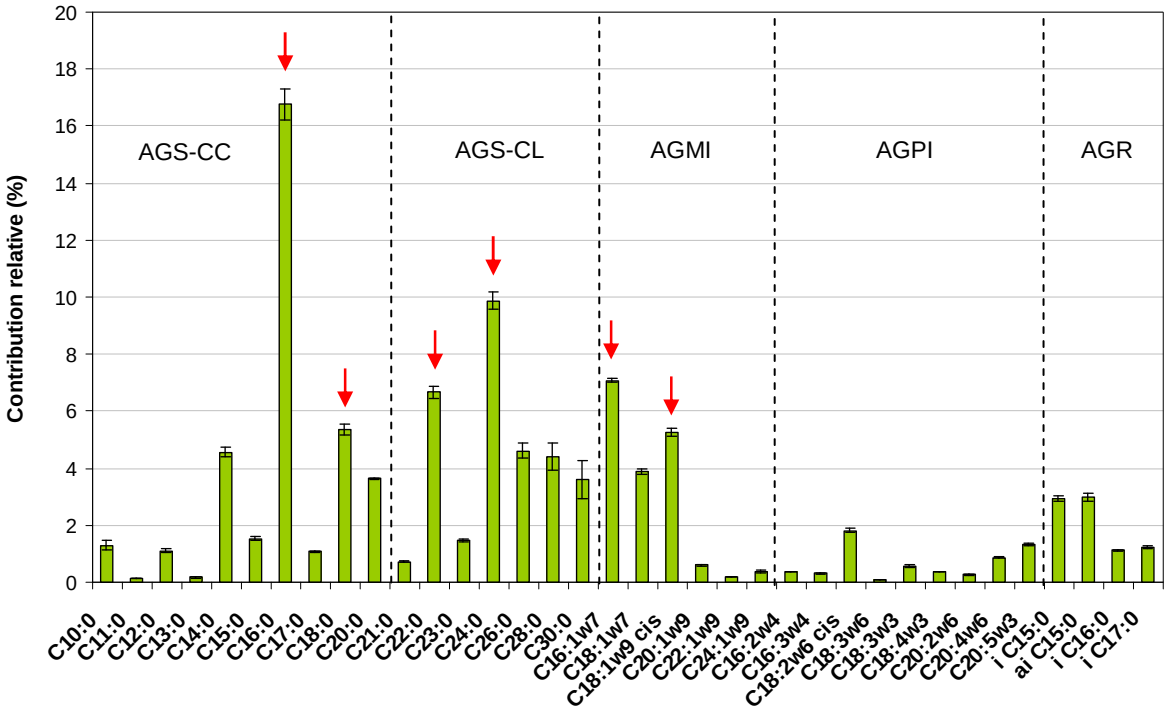


Figure 6.7 Composition du sédiment en acides gras en début de l'expérience. Les flèches indiquent les six composés prépondérants. *Abréviations* : AGS-CC : acides gras saturés à chaîne courte (<C20) ; AGS-CL : acides gras saturés à chaîne longue (>C20) ; AGMI : acides gras monoinsaturés ; AGPI : acides gras polyinsaturés ; AGR : acides gras ramifiés.

Au terme des 40 jours d'incubation, les variations de concentrations sont différentes selon les acides gras considérés (**Figure 6.8**). Les concentrations de 15 acides gras ne varient pas significativement ($C_{10:0}$, $C_{12:0}$, $C_{13:0}$, $C_{14:0}$, $C_{15:0}$, $C_{18:0}$, $C_{22:0}$, $C_{24:0}$, $C_{26:0}$, $C_{28:0}$, $C_{20:1\omega9}$, $C_{22:1\omega9}$, $C_{18:3\omega3}$, $C_{20:2\omega6}$, $C_{22:6\omega3}$). Les concentrations du $C_{11:0}$, $C_{17:0}$, $C_{20:0}$, $C_{21:0}$, $C_{23:0}$, $C_{30:0}$, $C_{24:1\omega9}$ et $C_{20:4\omega6}$ augmentent significativement alors que les concentrations du $C_{16:0}$, $C_{16:1\omega7}$, $C_{18:1\omega9}$, $C_{18:2\omega6}$, $C_{18:3\omega6}$ et $C_{20:5\omega3}$ diminuent. Parmi les six composés qui étaient majoritaires initialement, trois diminuent significativement.

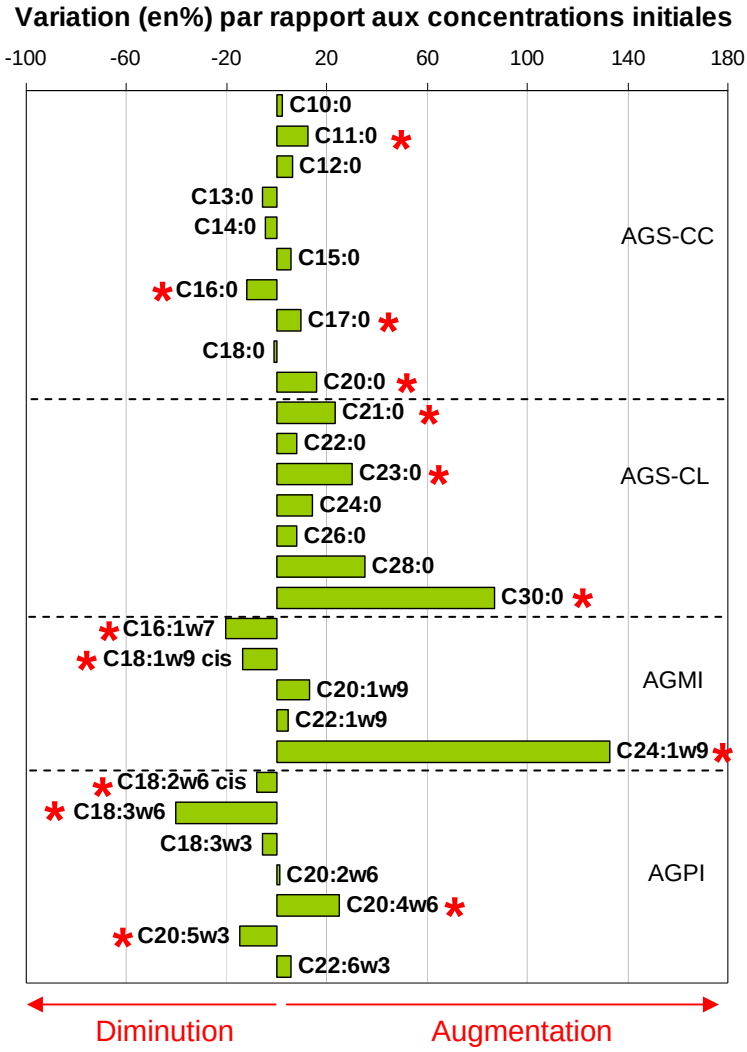


Figure 6.8 Evolution des acides gras individuels (µg.g^{-1}PS) entre le début et la fin de l'expérience. * signifie que la variation est significative (p<0,05). *Abréviations* : AGS-CC : acides gras saturés à chaîne courte (<C20) ; AGS-CL : acides gras saturés à chaîne longue (>C20) ; AGMI : acides gras monoinsaturés ; AGPI : acides gras polyinsaturés.

6.3.2 Cinétique de dégradation de la matière organique sédimentaire

Pour une composante donnée de la matière organique, le modèle « Two-G » permet d'estimer l'importance relative de la fraction labile et sa constante de dégradation. La décroissance du carbone organique (**Figure 6.9A**) est très rapide pendant les deux premières semaines puis ralentit jusqu'à la fin de la période d'incubation. Le modèle permet d'établir que la fraction labile représente 18% du carbone organique initial et que sa constante de dégradation est de 0,13 jour^{-1}. Une tendance similaire, mais non significative, est observée pour l'azote total (**Figure 6.9B**). La concentration en pigments chlorophylliens décroît de façon exponentielle sans atteindre de seuil apparent (**Figure 6.9C et D**). Les constantes de dégradation sont de 0,05 jour^{-1} pour la chlorophylle-*a* et 0,07 jour^{-1} pour les phéopigments-*a*.

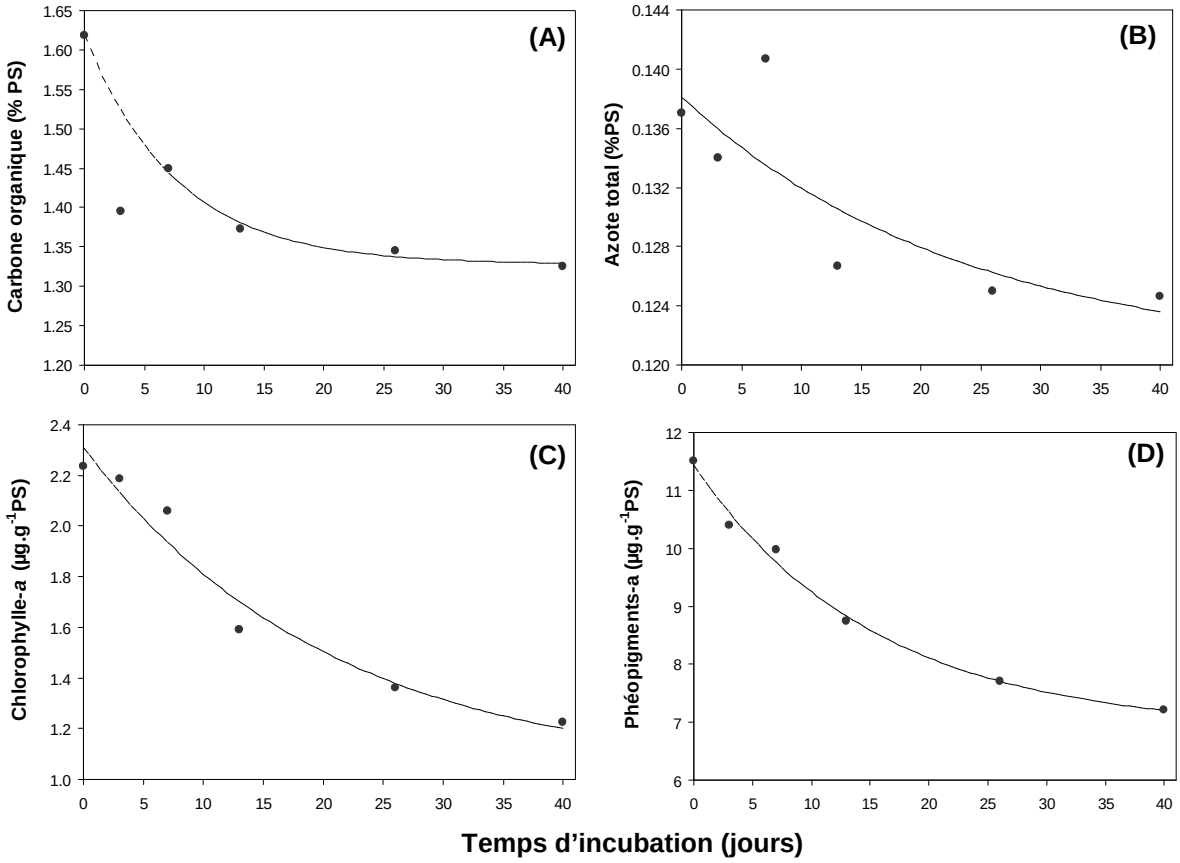


Figure 6.9 Evolution du carbone organique **(A)**, de l'azote total **(B)**, de la chlorophylle-*a* **(C)**, et des phéopigments-*a* **(D)** dans les sédiments incubés pendant 40 jours.

Le rapport AAD/AAT présente une légère augmentation dans les deux premières semaines puis une diminution progressive jusqu'à une valeur proche de celle initiale (**Figure 6.10A**). Les modifications de la composition en acides aminés sont faibles, mais affectent les valeurs de l'indice de dégradation ; la différence est significative entre le début et la fin de l'expérience (p<0,05). L'indice montre une dégradation rapide de la fraction protéique dans les deux premières semaines (**Figure 6.10B**), puis une relative stabilité jusqu'à la fin de l'expérience.

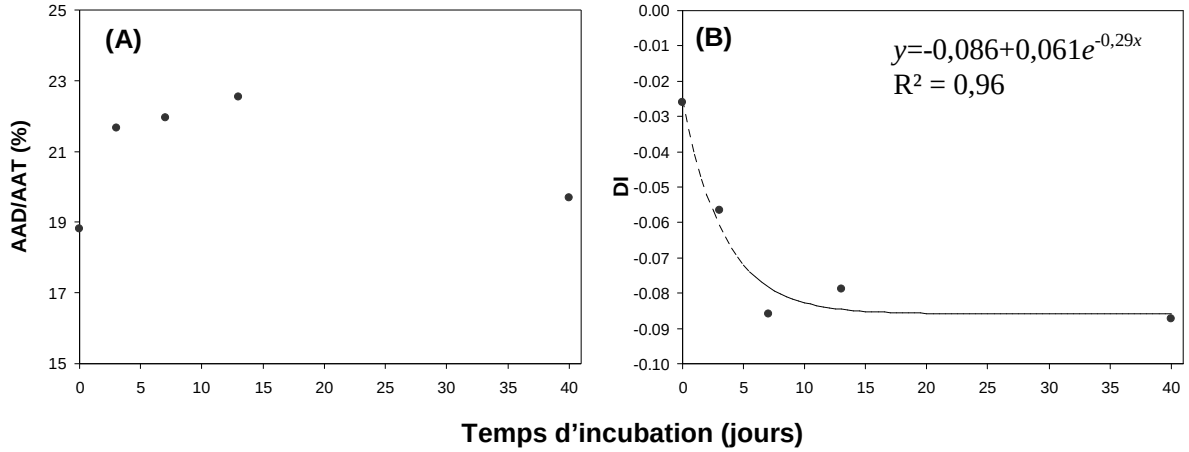


Figure 6.10 Evolution **(A)** du rapport AAD/AAT et **(B)** de l'indice de dégradation (DI) dans les sédiments incubés pendant 40 jours. Les données ne sont pas disponibles au temps 26 jours.

Au travers de la gamme de valeurs du DI, les acides aminés individuels présentent des tendances différentes (**figure 6.11**). Les contributions relatives des acides aminés « acides », l'acide aspartique et l'acide glutamique, augmentent quand le DI diminue, c'est-à-dire quand l'état de dégradation de la fraction protéique augmente. Dans les sédiments incubés, tous les acides aminés apolaires (glycine, alanine, phénylalanine, leucine et isoleucine) diminuent de manière significative avec le DI, excepté la valine, qui ne présente pas de tendance particulière. D'autre part, deux acides aminés polaires, la sérine et la tyrosine, et un acide aminé basique (l'arginine) diminuent également avec l'augmentation de l'état de dégradation. Pour ces acides aminés, leur variabilité est expliquée à plus de 47% par le DI. Les autres acides aminés ne montrent pas de diminution significative au travers de la gamme du DI.

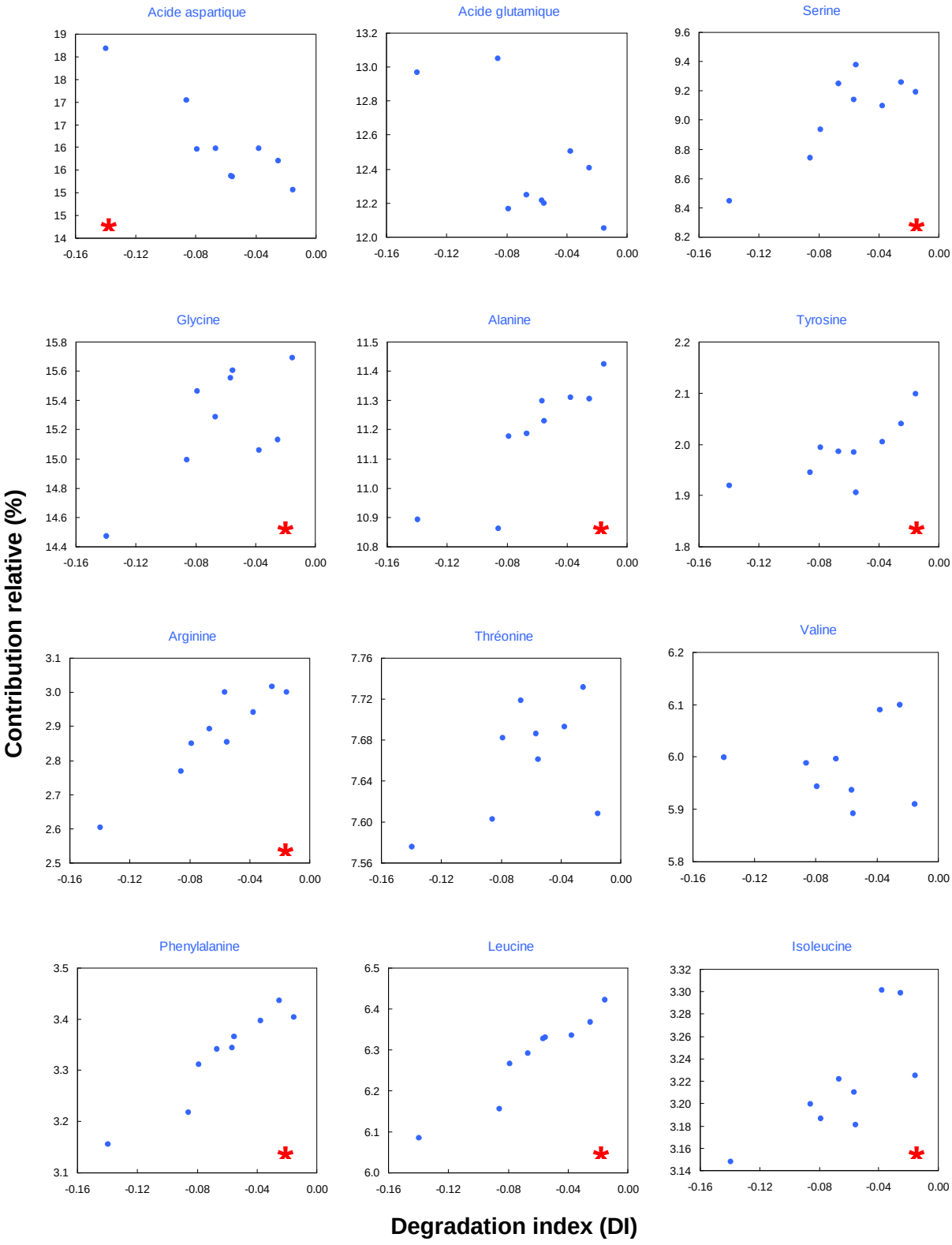


Figure 6.11 Contribution relative de douze acides aminés (%) exprimée en fonction de l'état de dégradation de la matière organique (DI) dans les sédiments de l'expérience d'incubation. * signifie que la corrélation est significative (p<0,05).

Parmi les six acides gras présentant une décroissance significative au cours des 40 jours d'expérience, seuls deux composés sont présents en concentrations suffisantes pour appliquer le modèle « two-G » ; l'acide palmitique et l'acide palmitoléique (**Figure 6.12**). L'ajustement du modèle indique que 10% de l'acide palmitique est réactif et que la constante de dégradation de cette fraction est de 0,33 jour^{-1}. La concentration en acide palmitoléique décroît également de façon exponentielle sans atteindre de seuil apparent. Sa constante de dégradation est de 0,04 jour^{-1}.

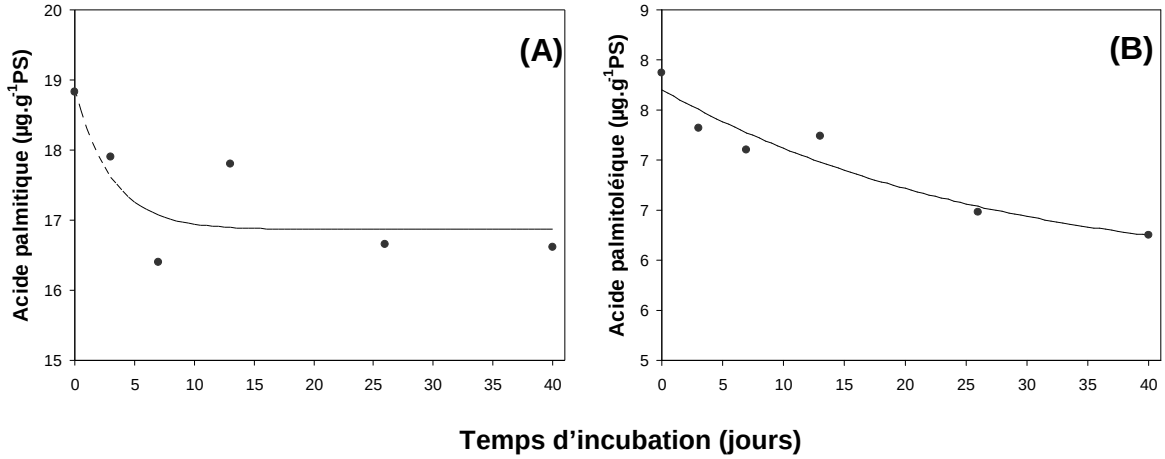


Figure 6.12 Evolution des concentrations (µg.g^{-1}PS) de l'acide palmitique ($C_{16:0}$) **(A)** et de l'acide palmitoléique ($C_{16:1\omega7}$) **(B)** dans les sédiments incubés pendant 40 jours.

Au cours de l'incubation, les concentrations en biomarqueurs lipidiques de plantes vasculaires augmentent progressivement de 20% (**Table 6.3**). Les acides gras bactériens suivent la même tendance avec une augmentation rapide des concentrations au cours des deux premières semaines, puis n'évoluent plus. Les acides gras spécifiques du phytoplancton présentent un schéma de dégradation différent puisque les concentrations ont tendance à augmenter la première semaine, puis diminuent légèrement jusqu'à la fin de l'expérience d'incubation (**Figure 6.13**).

Table 6.3 Evolution des acides gras biomarqueurs de plantes vasculaires, de bactéries et de phytoplancton. Concentrations initiales ($\mu g.g^{-1}PS$) des acides gras dans les sédiments au début de l'expérience et variations en % par rapport aux concentrations initiales après 40 jours d'incubation.

Acides gras biomarqueurs	**plantes vasculaires**	**bactéries**	**phytoplancton**
Concentration initiale ($\mu g.g^{-1}$ PS)	17.50	2.33	1.87
% Variation	21%	7%	-10%

NB : Les biomarqueurs de plantes vasculaires incluent les acides gras saturés à longue chaine ($>C_{24:0}$), l'acide linoléique ($C_{18:2\omega6}$) et l'acide α-linolénique ($C_{18:3\omega3}$) ; les biomarqueurs bactériens incluent l'acide $C_{15:0}$ et $C_{17:0}$ et l'acide vaccénique ; les biomarqueurs phytoplanctoniques incluent le DHA et l'EPA.

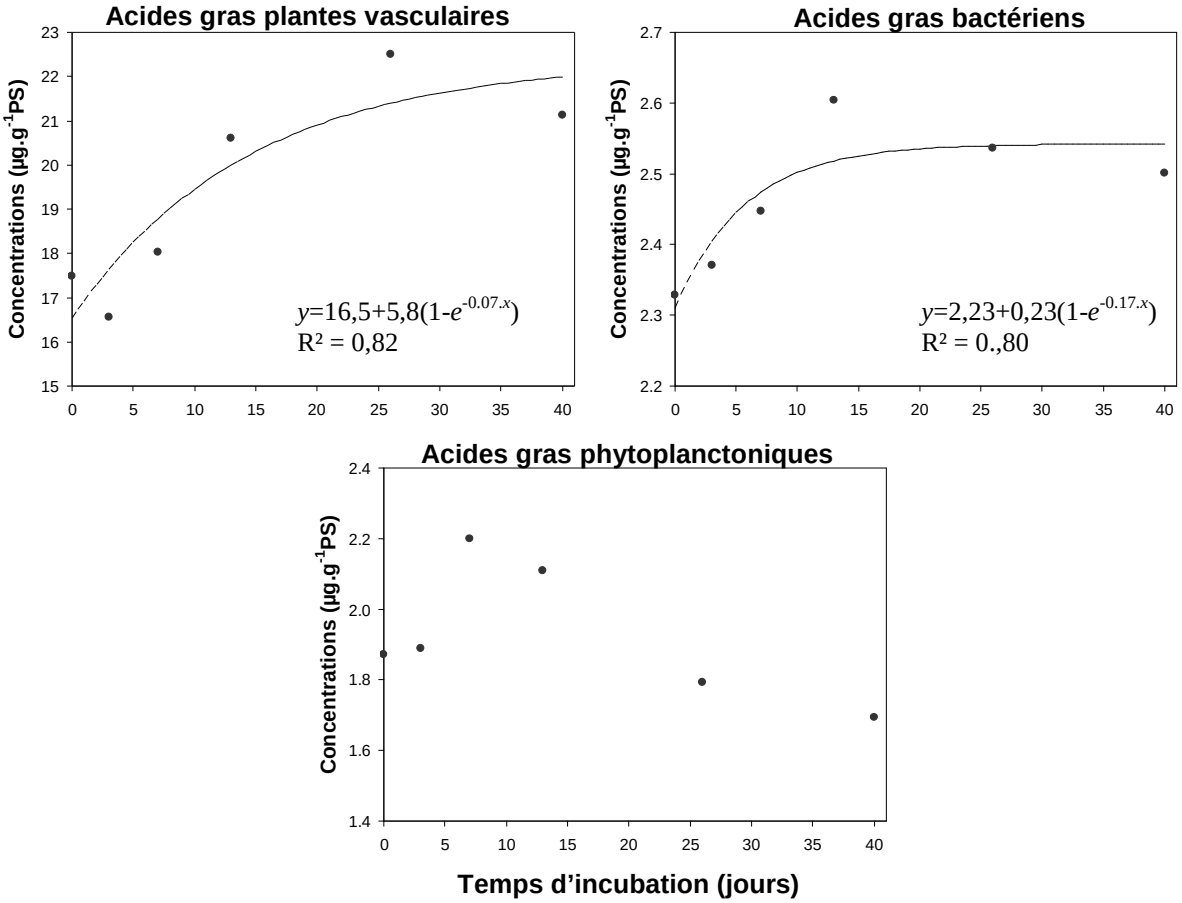


Figure 6.13 Evolution des acides gras biomarqueurs de plantes vasculaires, de bactéries et du phytoplancton ($\mu g.g^{-1}PS$) entre le début et la fin de l'expérience.
NB : Les biomarqueurs de plantes vasculaires incluent les acides gras saturés à longue chaine ($>C_{24:0}$), l'acide linoléique ($C_{18:2\omega6}$) et l'acide α-linolénique ($C_{18:3\omega3}$) ; les biomarqueurs bactériens incluent l'acide $C_{15:0}$ et $C_{17:0}$ et l'acide vaccénique ; les biomarqueurs phytoplanctoniques incluent les AGPIs : DHA et EPA.

6.4 Discussion

6.4.1 Etat de la matière organique sédimentaire en début d'expérience

En deux ans, les sédiments de surface ont été échantillonnés à quatre reprises dans la zone du prodelta du Rhône et la fraction organique associée a été décrite (**Table 6.4**). Cette fréquence permet de comparer les caractéristiques du sédiment récolté à la station A pour l'expérience de dégradation avec celles du sédiment récolté à la même station à des périodes caractérisées par différents régimes hydrologiques : des conditions stables de faibles débits en avril 2007 (**chapitre 4**) et des conditions de crues et de post-crues en juin et décembre 2008 (**chapitre 5**). Les conditions hydrologiques qui ont précédé l'échantillonnage des sédiments pour l'expérience de dégradation étaient proches de celles observées avant la campagne Riomar-1 (avril 2007). Les caractéristiques biochimiques globales (teneur en carbone organique, en azote total, rapport C/N) des sédiments à ces deux dates sont significativement plus proches entre elles qu'avec celles des sédiments prélevés en juin et décembre 2008 à l'occasion et à la suite d'épisodes de crue (**chapitre 5**). L'analyse granulométrique indique que le sédiment utilisé pour l'expérience est nettement plus fin que celui d'avril 2007. Cette différence résulte du tamisage du sédiment sur 500 µm avant la mise en place de l'incubation. Au final, la taille médiane des grains du sédiment utilisés pour l'expérience est deux à trois fois plus petite qu'en avril 2007 et les particules fines représentent 87% de la matrice sédimentaire. L'adsorption de la matière organique sur les surfaces minérales dans les sédiments marins stabilise les composantes moléculaires, ce qui ralentit les taux de reminéralisation de la matière organique de plusieurs ordres de grandeurs et conduit à la préservation de composés pourtant labiles comme des sucres simples, des acides aminés ou des acides gras (Keil et al., 1994; Lü et al., 2010). Le sédiment prélevé pour évaluer la réactivité biochimique de la matière organique sédimentaire du prodelta du Rhône est composé essentiellement d'argiles et de limons susceptibles d'adsorber la matière organique et donc de favoriser sa préservation.

Le sédiment utilisé lors de l'expérience se singularise aussi par son faible indice pigmentaire (IP), le plus faible mesuré (16,3%) au cours des 4 campagnes d'échantillonnage. Le fait d'avoir enlever les macrodétritus de taille supérieure à 500 µm peut avoir affecté la valeur de l'indice. De même, l'indice de dégradation de la fraction protéique (DI), proposé par Dauwe et Middelburg (1998), est sensiblement plus faible que celui enregistré en avril 2007 (-0,03 contre 0,13), indiquant un état de dégradation plus avancé. Par ailleurs, les protéines ne

contiennent qu'une fraction faible du carbone total et de l'azote total, indiquant que le carbone et l'azote sont essentiellement présents sous des formes plus réfractaires.

Table 6.4 Caractéristiques de la matière organique dans le premier centimètre de sédiment à la station A au cours des campagnes Riomar-1 (avril 2007), CHACCRA Bent-1 (juin 2008), Bent-2 (décembre 2008) et Bent-3 (juin 2009).

	Riomar-1		Bent-1		Bent-2		Bent-3	
	Moy.	ET	Moy.	ET	Moy.	ET	Moy.	ET
C org	1.69	± 0.25	1.36	± 0.32	1.27	± 0.08	1.62	± 0.11
N tot	0.16	± 0.01	0.09	± 0.00	0.05	± 0.00	0.14	± 0.01
C/N	12.48	± 1.12	17.42	± 3.69	28.05	± 0.20	13.91	± 2.05
d(0.5)	32.60	± 5.85	6.99	± 0.77	82.16	± 1.06	13.60	± 0.17
Chl-*a* ($\mu g.g^{-1}PS$)	9.41	± 0.91	3.25	± 0.34	2.35	± 1.22	2.24	± 0.14
Chl-*b* ($\mu g.g^{-1}PS$)	1.26	± 0.17	0.38	± 0.13	0.63	± 0.36	0.39	± 0.04
Chl-*c* ($\mu g.g^{-1}PS$)	0.56	± 0.06	0.08	± 0.01	0.14	± 0.08	0.20	± 0.02
Phaeo-a ($\mu g.g^{-1}PS$)	19.90	± 1.30	4.55	± 0.38	6.78	± 3.79	11.51	± 0.47
IP	32.07	± 1.08	41.61	± 1.79	25.74	± 3.20	16.26	± 0.56
AAT($mg.g^{-1}PS$)	3.77	± 0.48	1.98	± 0.12	1.99	± 1.16	2.60	± 0.22
% AAT-C	9.89	± 1.56	6.44	± 1.94	3.68	± 0.17	6.88	± 0.18
%AAT-N	36.38	± 4.34	32.46	± 2.87	30.77	± 1.05	28.48	± 4.73
AAD($mg.g^{-1}PS$)	1.02	± 0.05	0.42	± 0.03	0.33	± 0.20	0.49	± 0.04
% AAD-C	2.72	± 0.31	1.49	± 0.26	1.14	± 0.73	1.30	± 0.20
%AAD-N	9.54	± 0.52	6.58	± 0.03	4.50	± 1.45	5.12	± 0.44
AAD/AAT	27.32	± 3.20	21.09	± 2.05	14.98	± 4.20	18.83	± 3.21
DI	0.13	± 0.15	-0.20	± 0.06	-0.05	± 0.08	-0.03	± 0.01
AGS-CC	43.11	± 1.00	36.61	± 1.22	39.75	± 2.99	35.61	± 1.19
AGS-CL	15.61	± 1.72	25.80	± 2.33	21.26	± 2.09	31.33	± 1.61
AGPI	9.66	± 2.31	10.75	± 1.00	7.15	± 2.27	6.01	± 0.07
AGMI	22.59	± 1.25	17.80	± 0.69	19.99	± 1.57	17.42	± 0.19
AGR	9.03	± 0.98	8.46	± 0.34	10.56	± 1.20	8.29	± 0.29
[AG] ($\mu g.g^{-1}PS$)	146.06	± 30.06	59.67	± 5.79	53.07	± 34.41	74.10	± 1.56
AG Plantes vasc.	20.39	± 10.09	12.36	± 0.89	9.62	± 6.74	17.50	± 1.07
AG phyto.	8.39	± 6.47	2.32	± 0.43	0.55	± 0.35	1.87	± 0.12
AG bactériens	4.08	± 0.58	6.25	± 0.91	6.12	± 4.72	2.33	± 0.09

Le rapport AAD/AAT est de 18,8% en juin 2009 alors qu'en avril 2007 il dépassait les 28%, indiquant clairement une plus faible digestibilité de la fraction protéique dans les sédiments utilisés pour l'expérience de dégradation. Une explication pour cette faible valeur pourrait être l'origine de la matière organique considérée. En effet, la comparaison des rapports AAD/AAT pour divers végétaux indique que les feuilles d'arbres se distinguent du phytoplancton, des macroalgues et dans une moindre mesure des plantes de marais par une faible biodisponibilité de la fraction protéique (**Table 6.5**). Ceci est très certainement lié à la nature cellulosique de la paroi externe des feuilles de plantes vasculaires terrestres et à la présence de composés tels que la lignine, la cutine et la subérine qui rendent imperméables les feuilles et subsistent longtemps après la mort du végétal.

Table 6.5 Teneurs en carbone organique, en azote total, en acides aminés totaux et disponibles (AAT et AAD), rapport C/N et AAD/AAT pour différentes sources de matière organique. Les données présentées dans cette table sont issues de Carlier et al. (2007) et de mon travail de thèse.

Source	Corg (%PS)	Ntot (%PS)	C/N	AAD (nmol.mg^{-1} PS)	AAT (nmol.mg^{-1} PS)	AAD/AAT (%)
MO en suspension, Rhône	1.9	0.22	10.18	10.5	37.7	28.2
Macrodétritus	23.3 ± 0.7	-	-	20.3	212.3	9.7
Sédiment, embouchure du Rhône	1.6 ± 0.3	0.13 ± 0.04	15.4 ± 5.3	4.5 ± 2.2	21.3 ± 7.1	20.6 ± 4.3
Plantes supérieures terrestres						
Vitis vignifera	45.6 ± 1.4	2.9 ± 0.6	16.2 ± 2.6	111.6	616.1	18.1
Pinus halepensis	49.3 ± 1.3	1.3 ± 0.2	38.1 ± 6.9	59.9	577.7	10.4
Tamarix gallica	45.7 ± 0.2	2.5 ± 0.0	18.6 ± 0.3	103.3	560.7	18.4
Plantes de marais salant						
Halimione portulacoides	34.1 ± 2.0	1.7 ± 0.1	21.3 ± 0.8	239.5	397.6	60.2
Arthrocnemum macrostachyum	37.9 ± 1.8	2.3 ± 0.4	16.7 ± 2.1	252.7	421.4	59.7
Phragmites communis	43.4 ± 0.3	3.0 ± 0.4	14.9 ± 1.5	333.9	667.6	50.0
Herbiers						
Ruppia cirrhosa	41.2 ± 1.1	2.0 ± 0.4	22.1 ± 4.0	160.2	483.2	33.4
Zostera noltii	42.6 ± 1.7	2.0 ± 0.7	22.8 ± 7.4	46.3	380.4	12.2
Macroalgues						
Acetabularia acetabulum	37.5 ± 2.2	1.0 ± 0.1	39.5 ± 3.7	134.4	151.6	88.7
Ulva sp.	36.4 ± 0.6	2.7 ± 1.0	14.8 ± 5.2	342.1	473.3	72.3
Chaetomorpha sp.	39.9 ± 0.5	2.4 ± 0.0	16.9 ± 0.5	402.6	519.0	77.6
Cladophora sp.	32.4 ± 0.8	2.2 ± 0.2	15.0 ± 1.8	376.4	445.0	84.6
Lagoon	1.3 ± 1.2	0.2 ± 0.1	7.6 ± 1.7	15.2	46.8	36.7
Phytoplancton						
Skeletonema sp.	-	-	-	702.2	1141.8	60.9

La contribution élevée des acides gras à chaîne longue ainsi que la faible proportion d'acides gras polyinsaturés et d'acides gras phytoplanctoniques indiquent que la matière organique issue de la dégradation des plantes vasculaires terrestres représente la principale source de matière organique dans les sédiments récoltés en juin 2009. Le rapport C/N de 14 (**Table 6.4**) est en accord avec l'origine terrigène de ces dépôts. Il semble donc qu'au début de l'expérience de dégradation, la matière organique était abondante (1,6% du poids sec total), mais présentait déjà un état de dégradation avancée.

6.4.2 Réactivité biochimique des sédiments du prodelta

Bien que l'essentiel de la matière organique en début d'expérience soit présent sous une forme réfractaire (i.e., peu dégradable), l'indice pigmentaire (IP) et l'indice de dégradation de la fraction protéique (DI) indiquent que la fraction labile de la matière organique présente en début d'expérience a effectivement été dégradée au cours des 40 jours d'incubation (**Figures 6.9 et 6.10)**. Entre le début et la fin de l'expérience, les composantes de la matière organique n'ont pas toutes évoluées de la même manière. Ainsi, les concentrations en carbone organique, en chlorophylle-*a* et phéopigments-*a* ont diminué de manière

significative. La concentration en azote total a également diminué, mais la variabilité des mesures ne permet pas de considérer que cette diminution soit significative (p>0,05). En ce qui concerne la fraction lipidique, si les concentrations en acides gras totaux ne semblent pas avoir évoluées, une analyse des profils d'acides gras révèle que les concentrations des composés à chaîne longue ont augmenté tandis que celles de six autres composés ont diminué significativement. L'existence de différences dans le comportement des composantes de la matière organique au cours de la décomposition était attendue (Sun et al., 1993, 2004; Harvey et al., 1995; Ding et Sun, 2005). Certains composés, de par leur structure moléculaire, sont en effet plus réactifs à la dégradation que d'autres et ont un potentiel de préservation différent dans des environnements naturels (Tegelaar et al., 1989).

Les résultats de l'expérience de dégradation indiquent que la quantité de carbone organique réactif dans le sédiment est faible, mais que ce carbone se dégrade très rapidement. La diminution du carbone organique rend compte de sa minéralisation par des processus de dégradation et/ou de respiration de la matière organique par les bactéries, la micro- et la méiofaune. La macrofaune contribue aux activités biologiques totales dans les sédiments, toutefois ce compartiment biologique n'est pas considéré dans l'expérience d'incubation puisque celui-ci a été éliminé lors du tamisage. Des constantes de dégradation pour la fraction dégradable du carbone organique comprises entre 11 et 33 an^{-1} ont été calculées dans la zone du prodelta à partir des profils sédimentaires obtenus pendant la campagne d'avril 2007 (Pastor et al., 2011b). Notre estimation de la constante de dégradation du carbone organique est de 48 an^{-1}, ce qui est relativement proche des valeurs les plus fortes de la gamme d'estimations réalisées par Pastor et al. (2011b) à partir du modèle OMEXDIA (Soetaert et al., 1996). Ces valeurs indiquent que les taux de dégradation de la fraction dégradable du carbone organique sont très élevés dans la partie proximale du prodelta.

Le modèle « two-G » appliqué aux concentrations en pigments chlorophylliens indique que la chlorophylle-*a* présente une forte biodégradabilité (constante de dégradation de la fraction labile = 0,05 $jour^{-1}$) et que cette dégradation devrait se poursuivre au-delà des 40 jours d'incubation. Ce descripteur diffère du carbone organique en ce qu'une plus grande fraction, si ce n'est la totalité de la chlorophylle-*a*, est vraisemblablement susceptible d'être dégradée. Cependant dans les sédiments, la chlorophylle-*a* et plus généralement les pigments de plantes supérieures peuvent se trouver associés à des biopolymères ou séquestrés dans des géopolymères qui ne permettent pas une extraction totale du pigment ou qui conduisent à des voies de dégradation différentes (Furlong et Carpenter, 1988). Sun et al. (1993) définissent ainsi trois pools de chlorophylle-*a* au sein du sédiment : un pool C1 dit « libre », entièrement

dégradable sous condition aérobie, mais seulement partiellement par voie anaérobie, un second pool de chlorophylle libre C2 qui est entièrement dégradable par voies aérobie et anaérobie et un troisième pool qu'ils appellent Cb (bound chlorophylle) constitué de chlorophylle captive qui pourrait potentiellement être relarguée sous la forme de chlorophylle de type C1 ou C2 ou bien être directement dégradée. Dans leur étude, Sun et ses collaborateurs donnent une constante de dégradation de 0,044 jr^{-1} pour les pools C1 et C2 extractibles par l'acétone et en condition oxique ; cette valeur est très proche de celle que j'ai obtenue (0,05 jr^{-1}) pour des conditions d'incubation et d'extraction identiques. Les voies de dégradation de la chlorophylle-*a* sont nombreuses (oxydation, perte de l'atome de magnésium ou du groupement phytol) et peuvent être liées à des processus chimiques ou biologiques. Les phéopigments dosés incluent la phéophytine et la phéophorbide, deux intermédiaires qui sont eux-mêmes dégradés lorsque la décomposition de la matière organique se poursuit. Des études réalisées à partir de profils sédimentaires (Boon et al., 1999) et d'expériences de dégradation en laboratoire (Sun et al., 1993) ont montré que l'évolution des concentrations en chlorophylle-*a* et en phéophytine-*a* sont proches. Mes résultats indiquent qu'au cours de l'expérience, les concentrations de la chlorophylle-*a* et de ses produits de dégradation sont corrélées, les phéopigments-*a* comme la chlorophylle-*a* sont sujets à la dégradation et leurs constantes de dégradation sont sensiblement équivalentes (0,05 et 0,07 $jour^{-1}$ pour la chlorophylle-*a* et les phéopigments-*a* respectivement). Ceci est au premier abord surprenant car il est généralement admis que la chlorophylle-*a* est plus labile que ses produits de dégradation (Wakeham et al., 1997). Toutefois, les pigments de dégradation présentent une grande disparité quant à leur labilité (Leavitt et Hodgson, 2001). Cette observation conduit à se questionner sur la significativité du rapport chlorophylle-*a*/(chlorophylle-*a* + phéopigments-*a*) comme proxy de la dégradation des phytodétritus. En effet, le rapport dépend du taux de transformation de la chlorophylle-*a* en phéopigments, mais aussi de la vitesse à laquelle ils sont eux-mêmes dégradés. Les produits terminaux issus de la dégradation des pigments chlorophylliens ne pouvant être quantifiés dans leur intégralité (certains composés étant d'ailleurs incolores), le rapport pigmentaire rend compte des proportions relatives en chlorophylle-*a* et en phéopigments à un instant donné, mais ne peut être considéré comme indice absolu de la quantité de chlorophylle dégradée depuis que la matière organique s'est déposée sur les fonds marins.

En ce qui concerne les pools d'acides aminés et d'acides gras, globalement les changements observés sont faibles voire imperceptibles. Seules des analyses biochimiques fines permettent de visualiser des changements subtils à l'échelle moléculaire au sein de ces

deux grandes familles de composés. Ainsi, il apparaît que la concentration de chaque acide aminé (**Table 6.2**) a diminué au cours de l'expérience dans des proportions faibles (< 20 %) et variables selon le composé considéré. Ces variations se traduisent par la diminution de l'indice de dégradation de la fraction protéique (DI) au cours de l'incubation. A contrario, le rapport AAD/AAT qui rend compte de la digestibilité potentielle de la fraction protéique pour la macrofaune reste relativement constant. Plusieurs auteurs, dont Birgit Dauwe (Dauwe et al., 1999), font pourtant état d'une corrélation entre ces deux indices. Les résultats de ce chapitre, tout comme ceux des deux chapitres précédents, ne permettent pas de mettre en évidence une telle corrélation. Les études réalisées par les promoteurs du DI et par les utilisateurs de cet indice ont principalement considéré la matière organique détritique sédimentaire d'origine phytoplanctonique (Medernach et al., 2001; Ingalls et al., 2003; Pantoja et Lee, 2003; Contreras et al., 2007), alors que le matériel analysé dans la cadre de ma thèse est composé essentiellement de phytodétritus et de matière organique dérivés de plantes vasculaires terrestres et de sols. Il est vraisemblable que la structure des tissus des plantes vasculaires affecte la digestibilité de la matière organique terrestre. Les protéines contenues dans une structure dont la trame est essentiellement lignocellulosique seraient difficilement accessibles par les exoenzymes protéolitiques libérées par les bactéries (Horner et al., 1988). De même, des substances potentiellement labiles pourraient être piégées par adsorption sur la surface des particules sédimentaires à granulométrie fine. Récemment, Nunn et Keil (2006) ont comparé différents protocoles pour extraire les acides aminés contenus dans les sédiments marins et concluent que l'essentiel de l'azote sédimentaire serait adsorbé sur la surface des particules minérales dans les sédiments côtiers. Ces deux mécanismes non exclusifs (Burns, 1982) rendraient compte de la faible efficacité des enzymes utilisées dans l'approche biomimétique de Mayer et al. (1995). La constance du rapport AAD/AAT pourrait ainsi résulter du fait que les acides aminés potentiellement disponibles (digestibles) deviennent accessibles au fur et à mesure que les phytodétritus se décomposent et qu'une partie de la matière organique associée aux particules minérales est libérée par désorption (Hedges et Keil, 1999).

L'évolution individuelle de la concentration des acides gras suggère clairement l'existence de deux processus opposés : dégradation et production. Cette opposition se traduit globalement par l'absence d'évolution de la concentration totale en acides gras. Tout comme les autres composantes de la matière organique, la réactivité des acides gras à la dégradation dépend (i) de la forme moléculaire sous laquelle se trouve le composé considéré (libre, associé à des triglycérides, des glycérolipides, des phospholipides membranaires, de la cutine, des cires …) et de la polarité de ses différents composés; (ii) de la structure chimique, dans le

cas des acides gras : la longueur de la chaîne carbonée et le nombre d'insaturations ; (iii) des voies de dégradation microbiennes, aérobie versus anaérobie; et (iv) de la forme (amorphe ou particulaire) sous laquelle les acides gras sont associés aux grains de sédiment. Les acides gras polyinsaturés (AGPIs) constituent une classe de composés lipidiques généralement très réactifs. Les AGPIs bien que globalement peu abondants en début d'expérience ont subi une dégradation significative, celle-ci était attendue puisque la présence de doubles liaisons sur leur chaîne carbonée les rend particulièrement sensibles à la dégradation (Sun et Wakeham, 1994; Harvey et Macko, 1997; Sun et al., 2000). D'autres composés plus abondants, mais potentiellement moins réactifs que les AGPIs ont également fait l'objet d'une dégradation marquée ; l'acide palmitique ($C_{16:0}$) et l'acide palmitoléique ($C_{16:1\omega7}$) sont les deux acides gras les plus affectés par les processus de dégradation dans notre expérience. Ces deux acides gras en C16 ont cependant des comportements différents. Les concentrations en acide palmitique diminuent de manière exponentielle puis se stabilisent, tandis que les concentrations en acide palmitoléique continuent de décroître au-delà des 40 jours d'incubation. Lors d'une expérience en laboratoire où des acides gras libres ont été ajoutés à des sédiments marins, Sun et al. (1997) n'ont pas observé de différence quant à la dégradation des acides gras saturé (acide palmitique) et monoinsaturé (acide oléique) pour la condition oxique. Ce résultat indique que la longueur de la chaîne carbonée et la présence ou l'absence d'une double liaison n'a pas eu d'effet sur la dégradabilité des acides gras. Les résultats de notre étude, au contraire, indiquent qu'une très petite fraction de l'acide gras saturé (acide palmitique) est dégradée mais que sa constante de dégradation est plus forte que celle déterminée pour son homologue monoinsaturé (acide palmitoléique). Ce résultat va à l'encontre des tendances généralement observées dans la colonne sédimentaire où les acides gras insaturés se dégradent plus rapidement que les acides gras saturés (Sun et Wakeham, 1994; Canuel et Martens, 1996). Á la différence de l'étude de Sun dans laquelle les acides gras avaient été apportés au sédiment sous forme libre, la présente expérience a été réalisée sur de la matière organique naturelle qui devait contenir des acides gras estérifiés ou complexés sous la forme de polymères (Pour revue voir Sun et al., 1997). Par ailleurs, mon étude ne considère que la voie de dégradation aérobie alors que la dégradation dans les sédiments se fait par différentes voies ; aérobie dans la couche de surface oxique et anaérobie plus en profondeur. Il est donc probable que les différences de comportement observées pour les acides palmitique et palmitoléique soient à attribuer au fait que ces composés ne sont pas présents sous la même forme chimique, ce qui les rend plus ou moins sensibles aux voies de dégradation aérobie. L'analyse de la composition en acides gras met en évidence une augmentation de 21% des

concentrations en acides gras à chaîne longue au cours de l'expérience de dégradation. Il paraît difficile d'attribuer cette augmentation à de la synthèse, comme le suggèrent Balzano et al. (2011) dans leur étude, dans la mesure où ces composés sont très largement décrits comme des marqueurs de plantes vasculaires d'origine terrestre et que l'augmentation des concentrations est relativement prononcée. La structure chimique de ces composés les rend très stables et résistants à la dégradation. Les acides gras à longue chaîne sont sous forme estérifiée des composantes essentielles des cires cuticulaires recouvrant les plantes pour les protéger des agressions externes telles que les pathogènes ou la perte d'eau (Bach et al., 2008). Ce type de structure moléculaire rend vraisemblablement l'extraction des acides gras à longue chaîne difficile, mais plus efficace au fur et à mesure que la matière organique se décompose et que la structure des biopolymères se dégrade. De la même manière, Gerringa et Cambon (1991) ont montré que l'efficacité de l'extraction du cuivre dans les sédiments marins évoluait au cours de la dégradation de la matière organique. L'examen des profils sédimentaires réalisés à la station C au cours des campagnes CHACCRA bent-1 et CHACCRA bent-2 indique d'ailleurs que sous la couche de surface, les concentrations en acides gras à longue chaîne dans la partie distale du prodelta demeurent relativement stables ou bien augmentent (**Figure 6.14**).

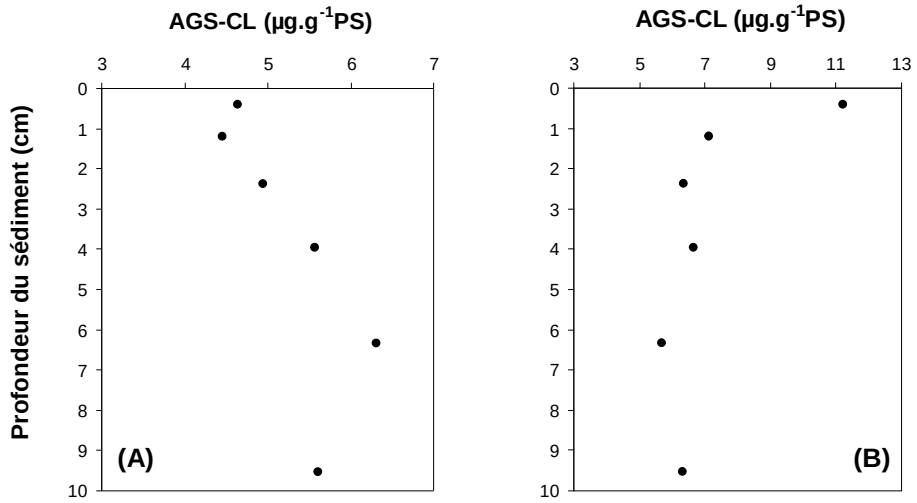


Figure 6.14 Concentration (µg.g^{-1}PS) en acides gras saturés à chaine longue dans les profils verticaux de la station C pendant les campagnes CHACCRA Bent-1 **(A)** et Bent-2 **(B)**.

La contribution en acides gras spécifiques des bactéries est non négligeable tout au long de l'expérience et représente en moyenne 13,4±0,5%. Cette valeur est comparable à celles rapportées dans des sédiments de zones côtières, tels que la baie de Trinité dans le

Newfoundland (14%, Budge et Parrish, 1998) ou la baie Nord Est de Terre-Neuve (12,6%, Budge et al., 2001). La présence de ces marqueurs confirme la forte implication du compartiment bactérien dans la dégradation de la matière organique des sédiments du prodelta du Rhône. Toutefois, une des limites de cette approche est que nous ne pouvons pas déterminer si les bactéries sont vivantes, ou si les acides gras bactériens sont présents sous forme de nécromasse ou même incorporés par la micro et méiofaune. La détermination des structures des communautés bactériennes dans les sédiments est compliquée car à la signature des bactéries s'ajoute celle des sédiments (Langezaal et al., 2003). Selon Findlay et al. (1990a, 1990b), la forte contribution des composés monoinsaturés ($C_{16:1\omega7c}$ + $C_{18:1\omega7t}$) suggère que la communauté bactérienne serait dominée par des bactéries aérobies Gram-négatives (Findlay et al., 1990a, 1990b). L'iso et l'antéiso en $C_{15:0}$ prédominent devant leur homologue non ramifié ($C_{15:0}$). Ces composés ainsi que le $C_{17:0}$ sont caractéristiques de la présence de bactéries Gram-positives (White et al., 1996). La composition en marqueurs bactériens traduit donc l'existence d'une communauté mixte.

6.4.3 Processus de transformation de la matière organique sédimentaire du prodelta en condition aérobie

Malgré une littérature très importante sur les systèmes deltaïques, relativement peu d'études visent à suivre les transformations de la matière organique sédimentaire naturelle (i.e., sans enrichissement) dans ce type d'environnements. L'objectif de l'expérience décrite dans ce chapitre était donc de suivre la dégradation de la matière organique sédimentaire apportée par le Rhône en condition oxique. Dans la zone étudiée, les taux d'accumulation sont très importants de l'ordre de 30 $cm.an^{-1}$ (Radakovitch et al., 1999; Miralles et al., 2005; Marion et al., 2010a). Bien que l'eau de mer au contact de la surface du sédiment soit saturée en oxygène, la plus grande partie de la matière organique (labile et réfractaire) se trouve dans un environnement où l'oxygène est très rapidement consommé (Lansard et al., 2009; Cathalot et al., 2010; Pastor et al., 2011b) et les conditions deviennent anoxiques. Les conditions d'oxydo-réduction contrôlent la dégradation et la préservation de la matière organique dans les sédiments marins (Wakeham et Canuel, 2006). La dégradation de la matière organique est généralement considérée comme étant plus efficace en condition oxique parce que les rendements énergétiques de l'oxydation aérobie sont supérieurs à ceux des réactions de décomposition par voie anaérobie (Kristensen et al., 1995 et cf **Introduction**). Bien que l'efficacité relative de ces mécanismes soit largement discutée (Canfield, 1994; Wakeham et Canuel, 2006), il existe un consensus pour reconnaître que la structure chimique et

moléculaire des différentes composantes de la matière organique affecte les processus de dégradation aérobie et anaérobie. Ainsi dans notre expérience, l'absence de diminution significative des acides aminés protéiques s'explique en partie par le fait que les protéines sont plus efficacement dégradées par voie anaérobie (Westrich et Berner, 1984). A l'inverse, le carbone organique, la chlorophylle et certains acides gras ont subi une dégradation. Pour ces composés, les constantes de dégradation estimées sont plus élevées que celles calculées à partir de l'évolution de leurs concentrations dans la colonne sédimentaire à la station C pendant la campagne CHACCRA Bent-1 (**Figure 6.15**).

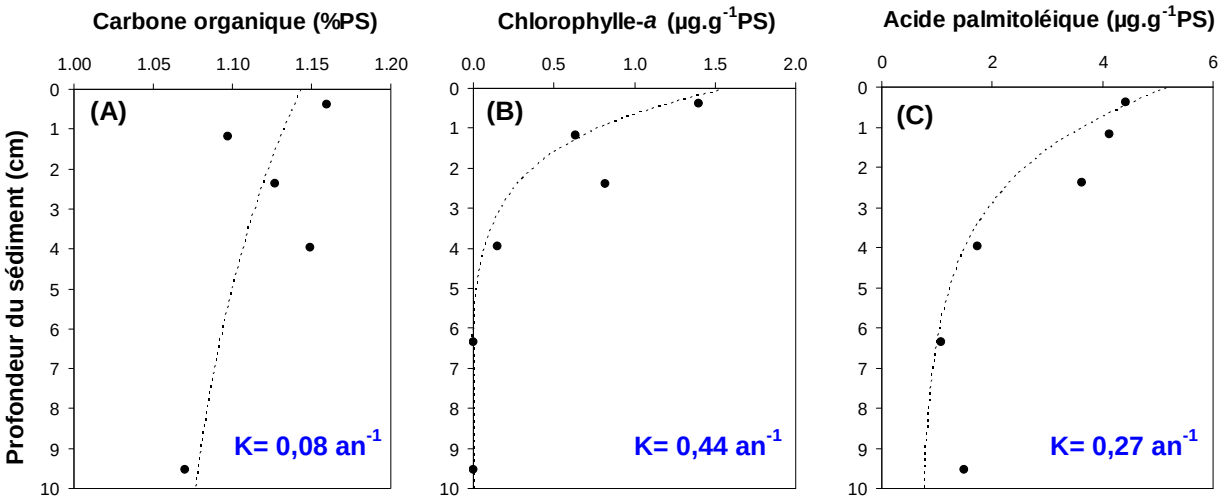


Figure 6.15 Concentrations en carbone organique **(A)**, en chlorophylle-a **(B)** et en acide palmitoléique **(C)** dans les profils verticaux de la station C pendant la campagne CHACCRA Bent-1.

Les profils verticaux sont non seulement le reflet des processus de dégradation par voies aérobie et anaérobie, mais ils intègrent aussi les fluctuations temporelles des caractéristiques de la matière sédimentant sur les fonds marins. Ces dépôts successifs, dont la réactivité à la dégradation est variable, suivent leur propre évolution dans les sédiments en fonction des conditions qu'ils rencontrent (Canuel et Martens, 1996). Ainsi des couches profondes peuvent contenir de la matière organique apparemment moins dégradée et plus abondante que dans les dépôts de surface (cf **chapitre 5**, **Figures 5.5 et 5.8**). En raison d'une forte sédimentation combinée à des apports importants de matière organique fraîche dans le prodelta du Rhône, les mécanismes de dégradation de la matière par voie anaérobie prédominent (Lansard et al., 2009; Pastor et al., 2011b). Dans la partie proximale du prodelta, la couche de sédiment oxique est très fine, quelques millimètres seulement (Lansard et al.,

2009; Cathalot et al., 2010; Pastor et al., 2011b). Toutefois, les résultats de l'expérience indiquent qu'avant d'être soumise à des conditions anoxiques la matière organique subit des transformations intenses. La dynamique sédimentaire dans cette région du prodelta est contrôlée par des taux d'accumulation certes très élevés, mais aussi un remaniement du sédiment dû à l'hydrodynamisme et à l'activité de bioturbation de la macrofaune benthique. Ainsi, la matière organique sédimentaire subit une alternance de conditions oxiques et suboxiques. Selon Sun et al. (2002), les oscillations de conditions redox pourraient stimuler la dégradation de deux façons : une brève exposition à l'oxygène accélère ensuite la dégradation anaérobie de composés qui sinon auraient été réfractaires, ou les conditions anaérobies permettent aux anaérobes de décomposer rapidement des molécules stables en condition oxique. Ceci peut être illustré par l'exemple des composés aliphatiques, normalement réfractaires en condition anaérobie, mais qui pourront être dégradés par voie anaérobie à la suite d'une exposition à l'oxygène en raison de la formation d'une double liaison terminale dans leur structure. Cette alternance des conditions redox favorise et entretient les processus de dégradation aérobies et anaérobies avant que les composés les plus réfractaires et les composés labiles non accessibles soient préservés dans les sédiments. Les données bibliographiques récemment publiées (Lansard et al., 2009; Cathalot et al., 2010; Marion, 2010; Pastor et al., 2011b) sur la partie proximale du prodelta (**Table 6.6**), et le modèle de dégradation du carbone organique que nous avons réalisé, nous permettent de calculer la durée d'exposition moyenne de la matière organique à l'oxygène et d'évaluer grâce aux constantes du modèle la quantité de carbone organique dégradée par voie oxique dans le prodelta. Notre estimation s'élève à 69 $gC.m^{-2}.an^{-1}$ ce qui représente 10 à 30% de la quantité totale du carbone oxydé.

L'évolution des concentrations en acides aminés totaux, en acides gras totaux et en pigments ne rend pas compte de la quantité de carbone organique effectivement reminéralisée en fin d'expérience (18 %). Ce déséquilibre s'explique pour deux raisons. La première relève des procédures analytiques employées pour doser les différentes composantes de la matière organique. La quantité de carbone organique est mesurée après combustion complète de la matière à une température proche de 1000°C, tandis que les mesures des composantes plus discrètes de la matière organique telles que les acides aminés totaux, les acides gras totaux et les pigments chlorophylliens reposent sur des procédures d'extraction moins agressives par hydrolyses acides ou partition dans des solvants. La seconde raison est que le carbone organique est présent sous de multiples formes dont certaines n'ont pas été considérées dans notre étude.

Table 6.6 Estimation de la quantité de carbone organique dégradée par voie oxique dans le prodelta.

Porosité	OPD mm	Tx acc. $mm.an^{-1}$	ρ sédiment $g.cm^{-3}$
0.85	1.4	325	2.6

Durée d'exposition à l'oxygène :
OPD * Tx acc. 1.57 jours

Vol. total : $1m^2$ * OPD
Vol. d'eau : Vol. total * porosité 0.00136 m^3
Vol. de sédiment : Vol. total - Vol. d'eau
Masse sédiment :
ρ sédiment * vol. sédiment 0.546 kg

Quantité de carbone : Corg (%PS) * masse sédiment
Quantité de carbone dégradée en 1.57 jours :
0.30 $gCorg.m^{-2}$

Estimation sur une année : 69 $gCorg.m^{-2}.an^{-1}$

Abréviations : OPD : pénétration de l'oxygène dans le sédiment (d'après Lansard et al., 2009; Cathalot et al., 2010; Pastor et al., 2011b), Tx acc. : taux d'accumulation sédimentaire moyen sur la zone d'étude (d'après Marion, 2010) ; ρ = masse volumique ; Vol. = volume ; Corg = carbone organique.

Pour suivre la cinétique de dégradation de la matière organique, notre approche a consisté à doser des composantes décrites comme très réactives dans les études de dégradation de la matière organique sédimentaire (Wakeham et Canuel, 2006). Or, les environnements deltaïques se différencient des autres environnements marins par la présence de composés organiques d'origine terrestre dérivés de plantes. Ces composés sont transportés sous forme de matière organique dissoute, de matière organique particulaire fine et de matière organique particulaire grossière (>65µm). La fraction grossière que l'on rencontre essentiellement dans la partie proximale des prodeltas est la fraction la moins dégradée et se caractérise par de fortes concentrations en sucres (Hedges et al., 1994). Selon Hedges et al. (1994), cette fraction disparait rapidement au cours de la dégradation par fragmentation physique, mais aussi chimique, des débris de plantes qui libèrent des polysaccharides (Hedges et Oades, 1997). Les sucres simples contenus dans les débris végétaux dérivés de feuilles d'arbres constituent une composante importante de la fraction labile des apports particulaires

dans les environnements deltaïques. Pour comprendre et expliquer la dynamique de dégradation du carbone organique dans ces environnements, il conviendrait donc de considérer ces composés qui sont par ailleurs plus réactifs que les protéines en condition oxique (Harvey et al., 1995).

La dégradation de la matière organique résulte de multiples mécanismes et voies de dégradation contrôlés par les bactéries (Froelich et al., 1979; Berner, 1980). Les bactéries ont deux rôles antagonistes dans l'évolution de la matière organique : l'un consistant à réaliser des réactions biogéochimiques qui conduisent à la minéralisation de la matière organique, l'autre à produire des métabolites tels que l'ammonium, les produits de fermentation dissous, et les sulfures qui ralentissent ou stoppent la dégradation d'une partie des composés organiques (Canfield, 1994). Nos résultats montrent ainsi une diminution significative du carbone tandis que l'azote ne diminue pas de façon significative. La préservation de la fraction azotée sous une forme organique résulte vraisemblablement de la conversion d'une fraction de l'azote en biomasse et métabolites bactériens (Baldock et al., 1992). Ce qui se traduit dans l'expérience d'incubation par l'augmentation de la quantité des acides gras bactériens. En dehors des bactéries, le sédiment renferme également des métazoaires de très petites tailles (foraminifères, nématodes, copépodes, ostracodes). L'augmentation très faible, mais significative dans notre expérience des acides gras monoinsaturés en C_{20} indique l'existence d'un processus de synthèse qu'il est possible d'attribuer au développement de la micro- et de la méiofaune (Dalsgaard et al., 2003). Ainsi, certains crustacés herbivores biosynthétisent de grandes quantités de $C_{20:1\omega9}$ et de $C_{22:1\omega9}$ à partir de $C_{18:1\omega9}$. Mes résultats montrent que les deux premiers composés augmentent et que le dernier diminue significativement. De même, on observe une augmentation significative du $C_{24:1\omega9}$, un composé qui est biosynthétisé chez ces crustacés par désaturation et élongation de $C_{18:0}$. De façon concomitante, les concentrations en acide stéarique ($C_{18:0}$) n'ont pas diminué au cours de l'incubation. La composition en acides gras des sédiments du prodelta du Rhône et du plateau adjacent est généralement dominée par l'acide palmitique ($C_{16:0}$), la présence en quantité importante d'acide stéarique est plutôt inhabituelle (**Chapitre 4 et 5**). Bien que le $C_{18:0}$ ne soit pas dominant dans nos expériences, les concentrations de cet acide gras ainsi que celles des acides gras monoinsaturés en C20 mentionnés précédemment augmentent entre les $15^{ème}$ et $26^{ème}$ jours d'incubation. Ce type de comportement est rarement mentionné dans les expériences d'incubation de sédiment naturel avec ou sans enrichissement. Ding et Sun (2005) font référence à la microfaune et à la méiofaune bactérivores pour expliquer le maintien des concentrations en acides gras d'origine bactérienne par assimilation de ces

composés dans les tissus des consommateurs de bactéries. Les travaux de Sun et al. (1993) suggèrent que les effets de la méiofaune sont cependant variables selon le type de composés considérés, puisqu'il semble que la présence de méiofaune n'aurait que des effets limités sur la dégradation de la chlorophylle-*a*. Dans une étude portant sur les effets de la sédimentation des efflorescences printanières phytoplanctoniques sur les communautés d'invertébrés benthiques de Méditerranée, Roussiez (2001) rend compte d'une augmentation de la biomasse des nématodes dans les sédiments de la baie de Banyuls 20 à 30 jours après la sédimentation d'un bloom. Dans notre expérience, le stress lié au conditionnement des sédiments a très certainement provoqué la mort d'une grande partie de la faune interstitielle. En l'absence de contrôle par des prédateurs, ces faibles effectifs sont probablement suffisants pour restaurer en partie leur population au cours des trois premières semaines de l'incubation et affecter le recyclage de la matière organique en fin d'expérience.

6.5. Conclusions

L'objectif de l'expérience était d'évaluer la dégradabilité de la matière organique sédimentaire d'origine terrestre dans la couche oxique des sédiments du prodelta du Rhône. Cette approche, qui consistait à suivre l'évolution de sédiments naturels lors d'une incubation de 40 jours en laboratoire sous conditions contrôlées, a permis de déterminer que :

- La fraction labile de la matière organique à la période échantillonnée (juin 2009) était faible, mais très réactive à la dégradation. La concentration de carbone organique totale est ainsi réduite de 18% en moins de quinze jours.
- Les constantes de cinétique de dégradation (i.e., k des modèles « two G ») ainsi que l'évolution des concentrations des biomarqueurs et des indices de dégradation (i.e., DI et IP) sont cohérentes avec celles disponibles dans la littérature. Pour extrapoler nos résultats au milieu naturel et évaluer l'importance des processus observés, il est nécessaire de déterminer la durée d'exposition à l'oxygène de la matière organique fraîchement déposée à l'interface.
- L'évolution des concentrations des composantes de la matière organique résulte de processus différents selon les classes de composés considérés. En effet, toutes les composantes n'ont pas réagi comme le carbone organique ou les pigments chlorophylliens dont les concentrations ont diminué au cours de l'incubation et sur lesquelles ont pu être ajustés des modèles de dégradation. Les comportements des autres composés suggèrent l'existence de processus de préservation (e.g., acides gras

saturés à longue chaîne) voire de production, et de synthèse. Il semble en effet qu'au cours de l'incubation certains composés (acides aminés totaux et disponibles ; acides gras à longue chaîne) deviennent davantage ou plus facilement extractibles, ce qui pourrait expliquer le maintien du rapport AAD/AAT et l'augmentation des concentrations en acides gras à longue chaîne spécifiques des plantes vasculaires. Des processus de synthèse sont mis en évidence par le maintien ou l'augmentation de métabolites spécifiques des microorganismes et de la faune interstitielle.

Chapitre 7

Chapitre 7

Synthèse et perspectives

L'objectif général de ce travail a été de décrire l'origine, la qualité et la réactivité de la matière organique dans les sédiments du prodelta du Rhône et de son plateau adjacent, en s'intéressant notamment à la variabilité spatiale, aux événements extrêmes et à la dégradation de la matière organique. In fine, la synthèse de mon travail a pour but d'apporter des informations essentielles et originales pour la compréhension du fonctionnement géochimique des sédiments superficiels du prodelta et du plateau continental adjacent et de proposer des perspectives en considérant successivement : (1) la variabilité spatio-temporelle de la distribution de la matière organique dans la zone sous influence du Rhône, (2) la réactivité de cette matière et (3) les acteurs de la dégradation de la matière organique sédimentaire.

7.1 Variabiabilité spatio-temporelle de la distribution de la matière organique dans les sédiments du prodelta et du plateau continental sous influence du Rhône

L'un des objectifs majeurs de ce travail était d'évaluer la distribution et l'importance relative des apports continentaux et marins dans les sédiments superficiels du prodelta du Rhône et du plateau continental adjacent. Les différents descripteurs biochimiques utilisés dans cette étude montrent tout d'abord l'existence d'un gradient décroissant de concentrations depuis l'embouchure du fleuve vers le large (**Figure 7.1**). Ce gradient reflète la diminution de la contribution des apports rhodaniens vers le large et, en ceci, confirme les conclusions générales de travaux antérieurs basés sur des descripteurs globaux tel le rapport stœchiométrique C/N ou le rapport des isotopes stables du carbone organique (Lansard et al., 2007; Tesi et al., 2007). Cependant, l'utilisation conjointe de différents marqueurs moléculaires (acides gras et pigments) et de la signature isotopique en ^{13}C de certains acides gras me permet de décrire plus précisément l'origine de la matière organique présente dans les sédiments superficiels du prodelta et de la marge continentale. Les apports du Rhône sont composés d'un mélange de différentes sources de matière organique avec une forte contribution de matériel détritique issu de la dégradation des plantes terrestres essentiellement en C3, et un apport plus faible de microalgues d'eau douce, principalement des diatomées. L'empreinte des apports rhodaniens sur la composition biochimique des sédiments est

importante dans les dix premiers kilomètres (**Figure 7.2**), mais peut encore être observée sur le plateau continental (~ 21 km) comme l'indique la présence d'acides gras à longue chaîne dérivés des plantes vasculaires et leurs signatures isotopiques en carbone stable (**Chapitre 4**).

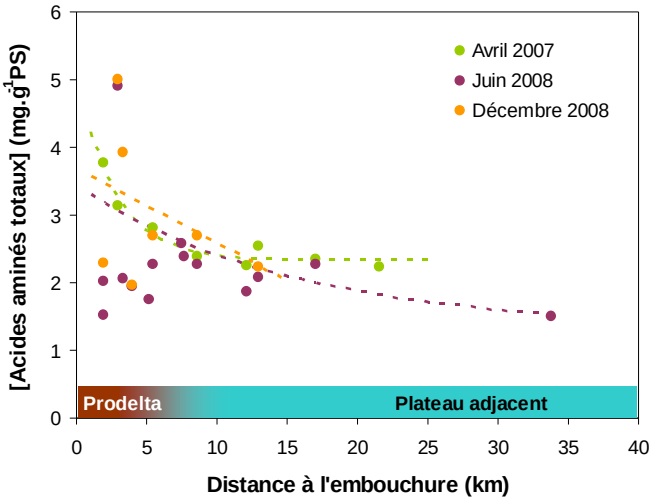


Figure 7.1 Concentrations en acides aminés totaux dans les sédiments de surface du prodelta du Rhône et du plateau adjacent en avril 2007, juin 2008 et décembre 2008.

Les événements de crue affectent l'importance relative de la contribution des différentes sources de matière organique et modifient le schéma de distribution spatiale de la matière organique sédimentaire (**Chapitre 5**). Mes résultats montrent de plus que la signature biochimique des dépôts de crue est étroitement liée aux conditions hydrologiques, aux caractéristiques du bassin versant affecté, et à la saison. Ainsi, la crue de juin 2008 a été atypique du fait de l'ouverture du barrage de Serre-Ponçon, mais les caractéristiques biochimique et granulométrique du matériel charrié par le fleuve sont caractéristiques d'un événement de crue « classique » (Tesi et al., 2007, 2008). La signature de l'évènement de crue de novembre 2008 est plus complexe et indique le transport d'une litière végétale importante en automne, puis le charriage d'un matériel de sols issu du lit de la rivière. Á la multiplicité des sources s'ajoutent donc de fortes fluctuations temporelles des apports et de leur importance relative dans la composition de la matière organique contenue dans les sédiments du prodelta.

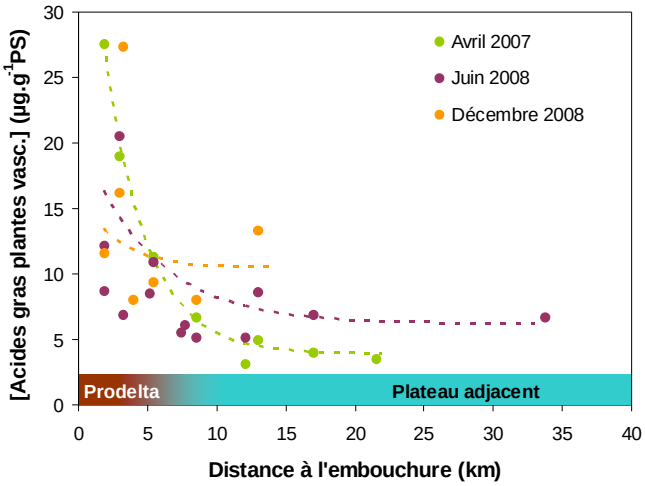


Figure 7.2 Concentrations en acides gras de plantes vasculaires dans les sédiments de surface du prodelta du Rhône et du plateau adjacent en avril 2007, juin 2008 et décembre 2008.

Dans les sédiments de surface, les concentrations en biomarqueurs spécifiques de plantes terrestres sont positivement corrélées avec la contribution de la fraction terrigène estimée à partir des mesures d'isotopes stables du carbone (**Figure 7.3,** mesures isotopiques réalisées par Philippe Kerhervé). Les descripteurs moléculaires utilisés dans ma thèse constituent donc de bons proxies pour estimer l'importance relative des détritus issus de plantes vasculaires bien qu'ils ne permettent pas la quantification directe de ces apports. Si l'on reporte sur ce schéma les données obtenues pour les sédiments de surface de deux stations du prodelta échantillonnées en mai et décembre 2008, les teneurs en biomarqueurs de plantes vasculaires confirment l'importance du matériel issu de plantes lors de la crue de mai 2008 et dans les dépôts d'automne qui ont suivi la crue de novembre 2008. Les valeurs isotopiques sont le reflet quant à elles de la signature du matériel en suspension dans le Rhône et du type d'apport. Ainsi la crue de mai 2008 avait une signature atypique de -25,8‰ (Philippe Kerhervé pers. Com.), due à la remise en suspension des matériaux les plus fins sur les berges de la Durance lors de l'ouverture du barrage de Serre Ponçon (Marion et al., 2010b). Ceci se traduit par un léger enrichissement des sédiments de surface par rapport à la situation de référence d'avril 2007 (Philippe Kerhervé pers. Com.). Au contraire, Goineau et ses collaborateurs (2011a) expliquent les valeurs isotopiques mesurées (-24,8‰) en décembre 2008 par un plus grand apport de débris végétaux dans le prodelta. Ces quelques observations montrent la nécessité d'estimer la contribution des débris végétaux et celle du matériel issu de sols. Les acides gras ne permettent pas de faire cette distinction car la matière organique dérivée des sols résulte directement de la dégradation de la litière végétale. Néanmoins, ces

descripteurs, couplés à la granulométrie du sédiment, m'ont permis d'estimer la nature des apports continentaux lors des événements de crue (**Chapitre 5**). L'utilisation conjointe d'autres marqueurs lipidiques tels que les tétraèdres glycérol di-alkyl glycérol (GDGT) permettrait une quantification plus précise de la proportion de matière organique issue des sols dans la zone d'étude lors de futures campagnes océanographiques (Kim et al., 2010). Un modèle ternaire permettrait alors d'estimer la contribution des détritus végétaux au pool de carbone organique.

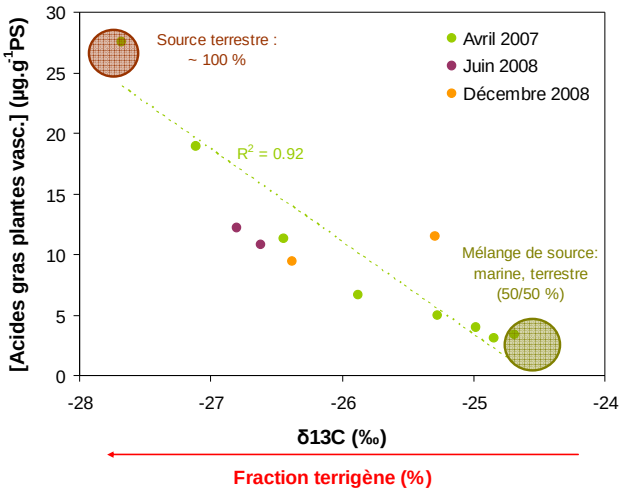


Figure 7.3 Relation entre la concentration en acides gras de plantes vasculaires et la valeur isotopique du carbone 13 dans les sédiments de surface en avril 2007. Les cercles indiquent des contributions de la fraction terrigène de 100% et 50% (contributions calculées selon un modèle binaire, Kerhervé pers. com.). Les valeurs obtenues pour 2 stations (A et N) en mai et décembre 2008 sont ajoutées (valeurs de δ13C dans Goineau et al., 2011a).

7.2 Qualité et réactivité de la matière organique

Les indices de dégradation (DI et IP) ainsi que l'enrichissement isotopique des acides gras spécifiques d'une source indiquent un gradient de dégradation de la matière organique vers le large reflétant (1) le dépôt rapide du matériel terrestre dans le prodelta, (2) le faible mélange avec de la matière organique dérivée de sources marines et (3) une dégradation intense à l'interface eau-sédiment. La matière organique particulaire apportée par le Rhône est relativement peu dégradée et labile, comme le suggèrent les valeurs de DI (**Figure 7.4 A**), la proportion élevée d'azote bio-disponible et la présence de composés essentiels pour les métazoaires hétérotrophes benthiques (acides gras polyinsaturés et acides aminés essentiels).

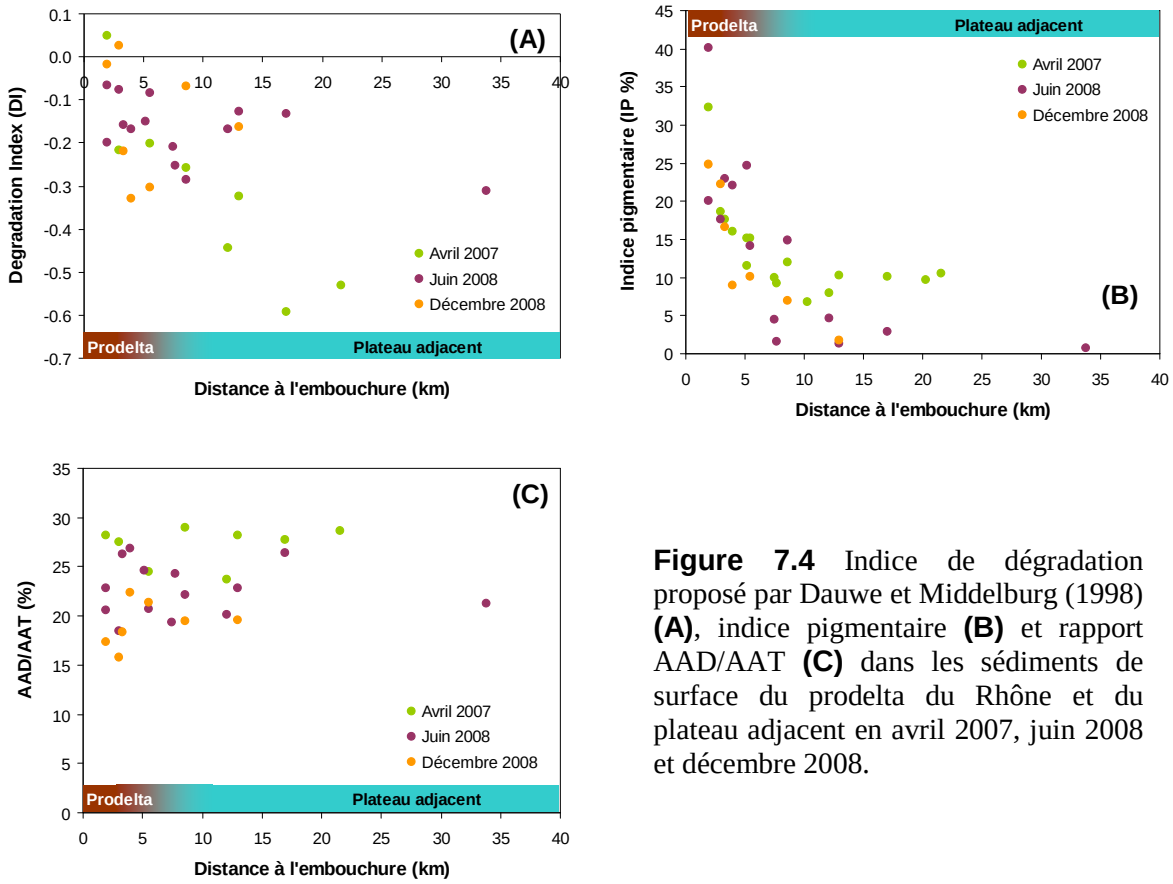


Figure 7.4 Indice de dégradation proposé par Dauwe et Middelburg (1998) **(A)**, indice pigmentaire **(B)** et rapport AAD/AAT **(C)** dans les sédiments de surface du prodelta du Rhône et du plateau adjacent en avril 2007, juin 2008 et décembre 2008.

Le matériel analysé dans le cadre de ma thèse est essentiellement composé de phytodétritus dérivés de plantes vasculaires terrestres et de matière organique de sols. Mes résultats suggèrent que la structure chimique des biopolymères dérivés de plantes ou adsorbés sur les particules sédimentaires affecte la digestibilité de la matière organique terrestre. Le rapport AAD/AAT reste relativement constant (**Figure 7.4C**) quelle que soit la station ou la date. Il est possible que les acides aminés totaux et disponibles deviennent accessibles au fur et à mesure de la décomposition des phytodétritus, mais aussi qu'une partie des acides aminés associée aux particules minérales des sols soit progressivement libérée par désorption (Hedges et Keil, 1999). Bien que de tels processus soient parfois évoqués dans la littérature, très peu d'études abordent cette question (Gerringa et Cambon, 1991). Dans la poursuite de mon travail de thèse, il semble indispensable d'explorer expérimentalement cette hypothèse en étudiant par exemple, en conditions contrôlées, l'évolution des rendements d'extraction d'acides aminés ou d'acides gras à partir de détritus de plantes ou de sédiments naturels vieillis.

L'expérience d'incubation du sédiment a permis de déterminer que la fraction labile de la matière organique dans les sédiments du prodelta était très réactive. L'évolution des

concentrations de ces composantes résulte de processus différents selon les classes de composés considérés. Les constantes du modèle de dégradation du carbone organique ont permis d'estimer la quantité de carbone organique dégradée par voie oxique dans le prodelta à 69 $gC.m^{-2}.an^{-1}$. Ce travail portait exclusivement sur la dégradation de la matière organique en condition oxique, alors que dans les sédiments du prodelta du Rhône, la couche oxique est très mince et la dégradation de la matière organique par voie anaérobie est prépondérante. Les profils verticaux sont par ailleurs non seulement le reflet des processus de dégradation par voies aérobie et anaérobie, mais ils intègrent aussi les fluctuations temporelles des caractéristiques de la matière sédimentant sur les fonds marins. Les profils verticaux des différentes composantes de la matière organique n'ont été étudiés dans le cadre de ma thèse que de façon concise (**Chapitre 5**). L'exploitation approfondie des profils verticaux obtenus pour les trois campagnes représente une perspective évidente du travail que je présente. L'étude de la dégradation des différentes composantes de la matière organique dans les sédiments nécessitera d'intégrer différents paramètres obtenus par les partenaires du programme CHACCRA (taux d'accumulation, profils redox, temps d'exposition à l'oxygène…) pour déterminer les constantes de dégradation et les paramètres contrôlant ce processus. Cette démarche est actuellement appliquée aux profils verticaux obtenus pour les acides gras (Pruski et al., en préparation).

Dans les systèmes deltaïques, la matière organique sédimentaire est composée d'un mélange de sources de qualités très différentes (matière organique allochtone considérée réfractaire et autochtone considérée labile). Il est donc vraisemblable que le devenir de la matière organique terrigène dans ce type d'environnements soit fortement affecté par le co-métabolisme, processus par lequel un apport de matière organique labile favorise la dégradation du matériel plus réfractaire (Wakeham et Canuel, 2006). Une des perspectives serait donc de tester expérimentalement le co-métabolisme en temps que processus important de contrôle de la dégradation de la matière organique à l'embouchure du Rhône.

En l'état, l'analyse biochimique des sédiments montre que la matière organique d'origine terrestre dans les sédiments du prodelta et de la marge continentale adjacente est rapidement transformée. Cette transformation est assurée par les consortiums microbiens présents dans les sédiments. La démarche qui visait à caractériser la composition en isotopes stables du carbone des acides gras bactériens a produit de ce point de vue un des résultats les plus originaux de ma thèse à savoir que les bactéries convertissent le carbone organique d'origine terrestre.

7.3 Diversité et activité des communautés bactériennes benthiques

Les bactéries hétérotrophes jouent un rôle central dans les cycles biogéochimiques au travers de la minéralisation de la matière organique et dans les réseaux trophiques en tant que source de nourriture pour les bactérivores. En retour, la microflore hétérotrophe dépend des composés organiques présents ou disponibles dans le milieu. Une fois la distribution et la réactivité de la matière organique décrites, le dernier grand objectif de ce travail était de déterminer si les caractéristiques quantitatives et qualitatives des apports de matière organique avaient une influence sur la structure des communautés bactériennes des sédiments du prodelta du Rhône et du plateau continental adjacent. L'analyse de la diversité par la technique d'empreinte moléculaire CE-SSCP a permis de montrer que celle-ci pouvait être fortement influencée par la variabilité des propriétés physiques et biochimiques des apports continentaux. Ainsi, la structure de la communauté bactérienne dans le sédiment de la station la plus proche de l'embouchure s'est différenciée de toutes les autres structures de communautés observées sur la zone d'étude à l'occasion de cet événement de crue. Ce type d'événements n'affecte toutefois qu'une région réduite du prodelta où les effets associés aux crues sur le compartiment bactérien semble de plus s'estomper rapidement dans le temps (moins d'un mois). L'état de dégradation et la qualité nutritionnelle de la matière organique des sédiments expliquent l'essentiel des différences observées entre les stations. La CE-SSCP permet bien une caractérisation globale des communautés microbiennes et s'est montrée adaptée pour discriminer une communauté de bactéries associée aux apports solides d'une crue. Cependant, la résolution de cette technique est insuffisante pour rendre compte de la diversité réelle des bactéries du sédiment. En effet, un phénomène de co-migration des brins d'ADN lors de l'électrophorèse capillaire survient dès qu'un milieu contient plus de 100 taxons, un phénomène qui s'amplifie d'autant plus que la richesse spécifique de la communauté est élevée (Loisel et al., 2006). Une autre limite de la CE-SSCP est que cette technique ne permet pas d'affiliation phylogénétique des pics observés. La diversité phylogénétique peut par contre être abordée par d'autres techniques dont la technique d'analyse métagénomique après pyroséquençage. Cette technique permet d'obtenir une description de la diversité taxonomique au niveau du genre et d'avoir une idée de la diversité fonctionnelle lorsque celle-ci est décrite pour l'unité taxonomique considérée dans la littérature. J'ai considéré cette approche dans une étude trop récente pour être intégrée à ce manuscrit. Dans la continuité du programme CHACCRA, le programme MINERHO a permis de réaliser un échantillonnage du sédiment du prodelta tous les deux mois entre février et août

2010. Une station d'intérêt a été sélectionnée afin de réaliser une description détaillée de la structure des communautés bactériennes et de mesurer plusieurs activités enzymatiques extracellulaires. L'ensemble du jeu de données est en cours de traitement. Les résultats préliminaires obtenus en collaboration avec le docteur Sonja Fagervold permettent cependant d'identifier plus de 13 000 unités taxonomiques opérationnelles (i.e. équivalents taxonomiques) différentes dans les sédiments du prodelta et suggèrent l'existence d'une variabilité saisonnière de la diversité des communautés présentes dans les sédiments (**Figure 7.5**).

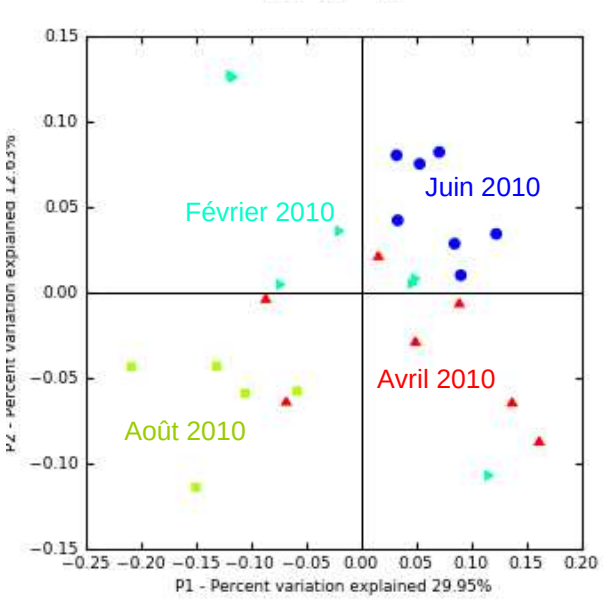


Figure 7.5 Analyse exploratoire en composantes principales permettant l'étude de la diversité bactérienne dans les profils sédimentaires (de 0 à 10cm) de la station Z en février (triangle turquoise), avril (triangle rouge), juin (cercle bleu) et août 2010 (carré vert).

L'analyse de la diversité spécifique à partir de l'ADN ribosomique ne constitue qu'un aspect relativement peu explicatif des processus réellement en cours lors de la minéralisation de la matière organique. En effet, la diversité bactérienne est élevée et ne rend pas forcément compte de l'activité métabolique développée par les bactéries. J'ai également envisagé de mesurer l'activité enzymatique des bactéries hétérotrophes sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour l'analyse métagénomique des bactéries par pyroséquençage. J'ai considéré quatre activités enzymatiques : la lipase, la glucosidase, l'aminopeptidase et la phosphatase (**Figure 7.6**). Bien que préliminaires, les résultats suggèrent que les activités enzymatiques évoluent de façons différentes avec la profondeur du sédiment.

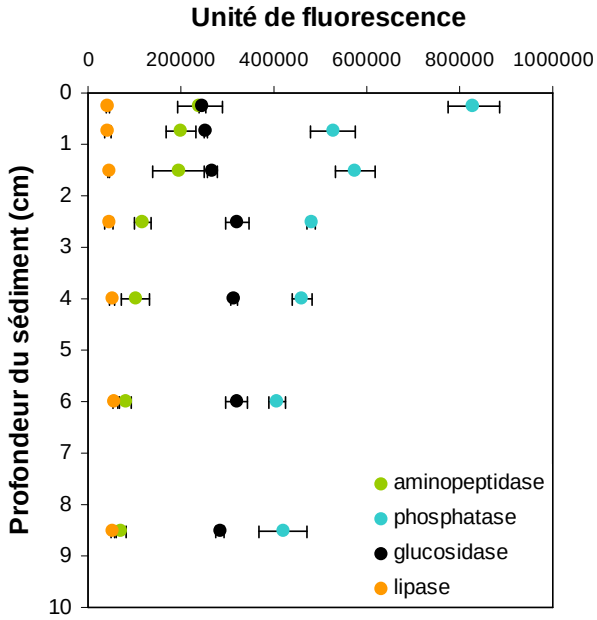


Figure 7.6 Activités enzymatiques : aminopeptidase, phosphatase, glucosidase et lipase mesurées dans les sédiments du profil sédimentaire de la station Z en avril 2010.

Il serait à présent intéressant de mesurer des activités associées à des réactions enzymatiques directement impliquées dans la reminéralisation de la matière organique. L'approche la plus efficace pour réaliser cet objectif est très certainement d'appliquer la technique du pyroséquençage sur les ARN messagers. Ce type d'acide nucléique rend compte des activités de synthèse et pourrait permettre de déterminer si et comment ces activités se développent en relation avec la profondeur dans le sédiment et les caractéristiques biochimiques de la matière organique. Les ARN messagers (ARNm) sont cependant très instables et quantitativement moins abondants que l'ARN ribosomique. Les échantillons doivent être fixés avec un inhibiteur enzymatique qui protège les ARNm qui doivent ensuite être séparés des ARN ribosomiques avant de réaliser l'étape de pyroséquençage. L'application de ce type d'approche nécessite une phase de mise au point ainsi que l'acquisition de compétences que je n'ai pas encore, et qui ne pouvait de toute façon être envisagée dans le cadre de ma thèse. Cette piste représente une perspective intéressante pour essayer de relier les flux mesurés par les géochimistes et les indices de qualité de la matière organique proposés par les biochimistes.

Bibliographie

Bibliographie

Afssa, et Afsset., 2006. Rapport sur l'évaluation des risques liés à la présence de cyanobactéries et de leurs toxines dans les eaux destinées à l'alimentation, à la baignade et autres activités récréatives. 232 pp.

Allen, G. P., 1989. Les deltas et les bassins deltaïques. Dans Dynamique et méthodes d'étude des bassins sédimentaires, Association des sédimentologistes français (Ed.), Editions TECHNIP, Paris, pp. 383-418.

Aller, R. C., 1990. Bioturbation and manganese cycling in hemipelagic sediments. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 331:51-68.

Aller, R. C., 1994. Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation. Chemical Geology 114:331-345.

Aller, R. C., 1998. Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic, fluidized bed reactors. Marine Chemistry 61:143-155.

Alliot, E., Younesa, W. A. N., Romano, J. C., Rebouillon, P., et Massé, H., 2003. Biogeochemical impact of a dilution plume (Rhône River) on coastal sediments: comparison between a surface water survey (1996-2000) and sediment composition. Estuarine, Coastal and Shelf Science 57:357-367.

Allison, M. A., Sheremet, A., Goñi, M. A., et Stone, G. W., 2005. Storm layer deposition on the Mississippi-Atchafalaya subaqueous delta generated by Hurricane Lili in 2002. Continental Shelf Research 25:2213-2232.

Amann, R. I., Ludwig, W., et Schleifer, K.-H., 1995. Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation. Microbiological Reviews 59:143-169.

Amon, R. M. W., et Benner, R., 1996. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. Limnology and Oceanography 41:41-51.

Antonelli, C., Eyrolle, F., Rolland, B., Provansal, M., et Sabatier, F., 2008. Suspended sediment and 137Cs fluxes during the exceptional December 2003 flood in the Rhône River, southeast France. Geomorphology 95:350-360.

Arnaud-Fassetta, G., 2003. River channel changes in the Rhône Delta (France) since the end of the Little Ice Age: geomorphological adjustment to hydroclimatic change and natural resource management. Catena 51:141-172.

Arnoux-Chiavassa, S., Rey, V., et Fraunie, P., 2003. Modeling 3D Rhône river plume using a higher order advection scheme. Oceanologica Acta 26:299-309.

Arts, M. T., Brett, M. T., et Kainz, M. J., 2009. Lipids in aquatic ecosystems. Springer Verlag.

Bach, L., Michaelson, L. V., Haslam, R., Bellec, Y., Gissot, L., Marion, J., Da Costa, M., Boutin, J.-P., Miquel, M., Tellier, F., Domergue, F., Markham, J. E., Beaudoin, F., Napier, J. A., et Faure, J.-D., 2008. The very-long-chain hydroxy fatty acyl-CoA dehydratase PASTICCINO2 is essential and limiting for plant development. Proceedings of the National Academy of Sciences 105:14727-14731.

Baldock, J. A., Oades, J. M., Waters, A. G., Peng, X., Vassallo, A. M., et Wilson, M. A., 1992. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state13C NMR spectroscopy. Biogeochemistry 16:1-42.

Balzano, S., Pancost, R. D., Lloyd, J. R., et Statham, P. J., 2011. Changes in fatty acid composition in degrading algal aggregates. Marine Chemistry 124:2-13.

Barnes, H., et Blackstock, J., 1973. Estimation of lipids in marine animals and tissue: detailed investigations of the sulfovanilin method for total lipids. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology 12:103-118.

Beaudouin, C., Suc, J.-P., Cambon, G., Touzani, A., Giresse, P., Pont, D., Aloïsi, J.-C., Marsset, T., Cochonat, P., Duzer, D., et Ferrier, J., 2005. Present-day rhythmic deposition in the Grand Rhône prodelta (NW Mediterranean) according to high-resolution pollen analyses. Journal of Coastal Research 21:292-306.

Benner, R., 2004. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? Marine Chemistry 92:307-310.

Benner, R., et Hodson, R. E., 1985. Microbial degradation of the leachable and lignocellulosic components of leaves and wood from Rhizophora mangle in a tropical mangrove swamp. Marine Ecology-Progress Series 23:221–230.

Benner, R., Moran, M. A., et Hodson, R. E., 1985. Effects of pH and plant source on lignocellulose biodegradation rates in two wetland ecosystems, the Okefenokee Swamp and a Georgia salt marsh. Limnology and Oceanography 30:489–499.

Benner, R., Moran, M. A., et Hodson, R. E., 1986. Biogeochemical cycling of lignocellulosic carbon in marine and freshwater ecosystems: Relative contributions of procaryotes and eucaryotes. Limnology and Oceanography 31:89-100.

Benner, R., Fogel, M. L., Spargue, E. K., et Hodson, R. E., 1987. Depletion of 13C in lignin and its implications for stable carbon isotope studies. Nature 329:708-710.

Berner, R. A., 1980. Early diagenesis: A theoretical approach. Princeton University Press.

Berner, R. A., 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. American Journal of Science 282:451–473.

Berner, R. A., 1989. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over phanerozoic time. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 75:97-122.

Bernhard, A. E., Colbert, D., McManus, J., et Field, K. G., 2005. Microbial community dynamics based on 16S rRNA gene profiles in a Pacific Northwest estuary and its tributaries. FEMS Microbiology Ecology 52:115–128.

Bernhard, A. E., Tucker, J., Giblin, A. E., et Stahl, D. A., 2007. Functionally distinct communities of ammonia-oxidizing bacteria along an estuarine salinity gradient. Environmental Microbiology 9:1439–1447.

Bethemont, J., 1972. Le thème de l'eau dans la vallée du Rhône. Imprimerie Le feuillet blanc, Saint-Etienne.

Bhattacharya, J. P., et Giosan, L., 2003. Wave-influenced deltas: geomorphological implications for facies reconstruction. Sedimentology 50:187-210.

Bianchi, T. S., Mitra, S., et McKee, B. A., 2002. Sources of terrestrially-derived organic carbon in lower Mississippi River and Louisiana shelf sediments: implications for differential sedimentation and transport at the coastal margin. Marine Chemistry 77:211-223.

Blair, N., Leu, A., Munoz, E., Olsen, J., Kwong, E., et Des Marais, D., 1985. Carbon isotopic fractionation in heterotrophic microbial metabolism. Applied and Environmental Microbiology 50:996-1001.

Boldrin, A., Langone, L., Miserocchi, S., Turchetto, M., et Acri, F., 2005. Po River plume on the Adriatic continental shelf: Dispersion and sedimentation of dissolved and suspended matter during different river discharge rates. Marine Geology 222-223:135-158.

Boon, A. R., Duineveld, G. C. A., et Kok, A., 1999. Benthic organic matter supply and metabolism at depositional and non-depositional areas in the North Sea. Estuarine, Coastal and Shelf Science 49:747-761.

Borges, A. V., Delille, B., et Frankignoulle, M., 2005. Budgeting sinks and sources of CO2 in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts. Geophysical Research Letters 32:4 pp.

Boschker, H. T. S., de Brouwer, J. F. C., et Cappenberg, T. E., 1999. The contribution of macrophyte-derived organic matter to microbial biomass in salt-marsh sediments: stable carbon isotope analysis of microbial biomarkers. Limnology and Oceanography 44:309-319.

Bouillon, S., et Boschker, H. T. S., 2006. Bacterial carbon sources in coastal sediments: a cross-system analysis based on stable isotope data of biomarkers. Biogeosciences 3:175–185.

Bourgeois, S., Pruski, A. M., Sun, M.-Y., Buscail, R., Lantoine, F., Vétion, G., Rivière, B., et Charles, F., 2011. Distribution and lability of land-derived organic matter in the surface sediments of the Rhône prodelta and the adjacent shelf (Mediterranean sea, France): a multi proxy study. Biogeosciences 8:3107-3125.

Bourrin, F., Friend, P. L., Amos, C. L., Manca, E., Ulses, C., Palanques, A., Durrieu de Madron, X., et Thompson, C. E. L., 2008. Sediment dispersal from a typical Mediterranean flood: The Têt River, Gulf of Lions. Continental Shelf Research 28:1895-1910.

Bowman, J. P., et McCuaig, R. D., 2003. Biodiversity, community structural shifts, and biogeography of prokaryotes within Antarctic continental shelf sediment. Applied and Environmental Microbiology 69:2463-2483.

Brandes, J. A., et Devol, A. H., 1995. Simultaneous nitrate and oxygen respiration in coastal sediments: evidence for discrete diagenesis. Journal of Marine Research 53:771-797.

Brassell, S. C., et Eglinton, G., 1983. The potential of organic geochemical compounds as sedimentary indicators of upwelling. Dans Coastal Upwelling: Its sediment record, E. Suess et J. Thiede (Ed.), Plenum Press, New York, pp. 545–571.

Brink, R. H., Dubach, P., et Lynch, D. L., 1960. Measurement of carbohydrates in soil hydrolyzates with anthrone. Soil Science 89:157-166.

Budge, S. M., et Parrish, C. C., 1998. Lipid biogeochemistry of plankton, settling matter and sediments in Trinity Bay, Newfoundland. II. Fatty acids. Organic Geochemistry 29:1547-1559.

Budge, S. M., Parrish, C. C., et McKenzie, C. H., 2001. Fatty acid composition of phytoplankton, settling particulate matter and sediments at a sheltered bivalve aquaculture site. Marine Chemistry 76:285-303.

Budge, S. M., Parrish, C. C., Thompson, R. J., et McKenzie, C. H., 2000. Fatty acids in plankton in relation to bivalve dietary requirements. Dans Seafood in health and nutrition, F. Shahidi (Ed.), ScienceTech Publishing, St. John's, Canada, pp. 495-520.

Bühring, S. I., Elvert, M., et Witte, U., 2005. The microbial community structure of different permeable sandy sediments characterized by the investigation of bacterial fatty acids and fluorescence in situ hybridization. Environmental Microbiology 7:281-293.

Burdige, D. J., 2005. Burial of terrestrial organic matter in marine sediments: A re-assessment. Global Biogeochemical Cycles 19:7 pp.

Burns, R. G., 1982. Enzyme activity in soil: location and a possible role in microbial ecology. Soil Biology and Biochemistry 14:423-427.

Caffrey, J. M., Harrington, N., Solem, I., et Ward, B. B., 2003. Biogeochemical processes in a small California estuary. 2. Nitrification activity, community structure and role in nitrogen budgets. Marine Ecology-Progress Series 248:27–40.

Canfield, D. E., 1994. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. Chemical Geology 114:315-329.

Canfield, D. E., Jørgensen, B. B., Fossing, H., Glud, R., Gundersen, J., Ramsing, N. B., Thamdrup, B., Hansen, J. W., Nielsen, L. P., et Hall, P. O. J., 1993. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. Marine Geology 113:27-40.

Canuel, E. A., 2001. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. Organic Geochemistry 32:563-583.

Canuel, E. A., et Martens, C. S., 1996. Reactivity of recently deposited organic matter: Degradation of lipid compounds near the sediment-water interface. Geochimica et cosmochimica acta 60:1793-1806.

Canuel, E. A., Freeman, K. H., et Wakeham, S. G., 1997. Isotopic compositions of lipid biomarker compounds in estuarine plants and surface sediments. Limnology and Oceanography 42:1570-1583.

Carlier, A., Riera, P., Amouroux, J.-M., Bodiou, J.-Y., Escoubeyrou, K., Desmalades, M., Caparros, J., et Grémare, A., 2007. A seasonal survey of the food web in the Lapalme Lagoon (northwestern Mediterranean) assessed by carbon and nitrogen stable isotope analysis. Estuarine, Coastal and Shelf Science 73:299-315.

Castle, D., et Kirchman, D. L., 2004. Composition of estuarine bacterial communities assessed by denaturing gradient gel electrophoresis and fluorescence in situ hybridization. Limnology and Oceanography: Methods 2:303–314.

Cathalot, C., 2009. Devenir et impact des apports fluviaux sur les marges continentales: importance biogéochimique et environnementale du recyclage dans les sédiments du prodelta du rhône. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris, 194 pp.

Cathalot, C., Rabouille, C., Pastor, L., Deflandre, B., Viollier, E., Buscail, R., Grémare, A., Treignier, C., et Pruski, A., 2010. Temporal variability of carbon recycling in coastal

sediments influenced by rivers: assessing the impact of flood inputs in the Rhône River prodelta. Biogeosciences 7:1187-1205.

Cauwet, G., Gadel, F., de Souza Sierra, M. M., Donard, O., et Ewald, M., 1990. Contribution of the Rhône River to organic carbon inputs to the northwestern Mediterranean Sea. Continental Shelf Research 10:1025-1037.

Charmasson, S., Radakovitch, O., Arnaud, M., Bouisset, P., et Pruchon, A. S., 1998. Long-core profiles of ^{137}Cs, ^{134}Cs, ^{60}Co and ^{210}Pb in sediment near the Rhône river (Northwestern Mediterranean Sea). Estuaries and Coasts 21:367–378.

Chikaraishi, Y., et Naraoka, H., 2006. Carbon and hydrogen isotope variation of plant biomarkers in a plant-soil system. Chemical Geology 231:190-202.

Christensen, T., 1962. Alger. Dans Botanik, Bd.2, Systematisk Botanik Nr.2, T.W. Böcher, M. Lange, et T. Sørensen (Ed.), Munksgaard, Copenhagen, pp. 1-178.

Christie, W. W., 2003. Lipid analysis: isolation, separation, identification and structural analysis of lipids. The Oily Press, Bridgawater, England.

Conan, P., et Pujo-Pay, M., 1995. Estimation of primary production (14C) in the Gulf of Lions during July 1993. Improvement of a new apparatus for assessing primary production. Water Pollution Research Reports 32:133–140.

Conte, M. H., Eglinton, G., Madureira, L. A. S., Rabouille, C., Labeyrie, L., et Mudge, S., 1995. Origin and fate of organic biomarker compounds in the water column and sediments of the eastern North Atlantic. Philosophical Transactions: Biological Sciences 348:169-178.

Contreras, S., Pantoja, S., Neira, C., et Lange, C. B., 2007. Biogeochemistry of surface sediments off Concepción (36°S), Chile: El Niño vs. non-El Niño conditions. Progress In Oceanography 75:576-585.

Copeman, L. A., et Parrish, C. C., 2003. Marine lipids in a cold coastal ecosystem: Gilbert Bay, Labrador. Marine Biology 143:1213-1227.

Couturier, M., 2011. Etude expérimentale de la dégradation des détritus végétaux continentaux dans les sédiments côtiers. Rapport de Master 2, Laboratoire Arago, Banyuls sur Mer, 27 pp.

Cowie, G. L., et Hedges, J. I., 1992. Sources and reactivities of amino-acids in a coastal marine-environment. Limnology and Oceanography 37:703-724.

Cowie, G. L., et Hedges, J. I., 1994. Biochemical indicators of diagenetic alteration in natural organic matter mixtures. Nature 369:304-307.

Crump, B. C., Hopkinson, C. S., Sogin, M. L., et Hobbie, J. E., 2004. Microbial biogeography along an estuarine salinity gradient: combined influences of bacterial growth and residence time. Applied and Environmental Microbiology 70:1494-1505.

Dahllöf, I., 2002. Molecular community analysis of microbial diversity. Current Opinion in Biotechnology 13:213-217.

Dahllöf, I., et Karle, I.-M., 2005. Effect on marine sediment nitrogen fluxes caused by organic matter enrichment with varying organic carbon structure and nitrogen content. Marine Chemistry 94:17-26.

Dai, J. H., Sun, M.-Y., Culp, R. A., et Noakes, J. E., 2005. Changes in chemical and isotopic signatures of plant materials during degradation: Implication for assessing various organic inputs in estuarine systems. Geophysical Research Letters 32:4 pp.

Dai, J., et Sun, M.-Y., 2007. Organic matter sources and their use by bacteria in the sediments of the Altamaha estuary during high and low discharge periods. Organic Geochemistry 38:1-15.

Dai, J., Sun, M.-Y., Culp, R. A., et Noakes, J. E., 2009. A laboratory study on biochemical degradation and microbial utilization of organic matter comprising a marine diatom, land grass, and salt marsh plant in estuarine ecosystems. Aquatic Ecology 43:825-841.

Dalrymple, R. W., Zaitlin, B. A., et Boyd, R., 1992. Estuarine facies models; conceptual basis and stratigraphic implications. Journal of Sedimentary Research 62:1130 -1146.

Dalsgaard, J., St John, M., Kattner, G., Muller-Navarra, D., et Hagen, W., 2003. Fatty acid trophic markers in the pelagic marine environment. Advances in Marine Biology 46: 225-340.

Darnaude, A. M., Salen-Picard, C., et Harmelin-Vivien, M. L., 2004. Depth variation in terrestrial particulate organic matter exploitation by marine coastal benthic communities off the Rhône River delta (NW Mediterranean). Marine Ecology-Progress Series 275:47-57.

Dauwe, B., et Middelburg, J. J., 1998. Amino acids and hexosamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments. Limnology and Oceanography 43:782-798.

Dauwe, B., Middelburg, J. J., Herman, P. M. J., et Heip, C. H. R., 1999. Linking diagenetic alteration of amino acids and bulk organic matter reactivity. Limnology and Oceanography 44:1809-1814.

Day, J. W., Hall, C. A. S., Kemp, W. M., et Yáñez-Arancibia, A., 1989. Estuarine ecology. Wiley-interscience.

Deflandre, B., Mucci, A., Gagné, J.-P., Guignard, C., et Sundby, B., 2002. Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event. Geochimica et Cosmochimica Acta 66:2547–2558.

Degens, E. T., 1969. Biogeochemistry of stable carbon isotopes. Dans Organic geochemistry, G. Eglington et M.T.J. Murphy (Ed.), Springer, New York, pp. 304–329.

Delbès, C., Godon, J.-J., et Moletta, R., 1998. 16S rDNA sequence diversity of a culture-accessible part of an anaerobic digestor bacterial community. Anaerobe 4:267-275.

Del Giorgio, P. A., et Scarborough, G., 1995. Increase in the proportion of metabolically active bacteria along gradients of enrichment in freshwater and marine plankton: implications for estimates of bacterial growth and production rates. Journal of Plankton Research 17:1905-1924.

Diaz, F., Naudin, J.-J., Courties, C., Rimmelin, P., et Oriol, L., 2008. Biogeochemical and ecological functioning of the low-salinity water lenses in the region of the Rhône River freshwater influence, NW Mediterranean Sea. Continental Shelf Research 28:1511-1526.

Ding, H., et Sun, M.-Y., 2005. Biochemical degradation of algal fatty acids in oxic and anoxic sediment-seawater interface systems: effects of structural association and relative roles of aerobic and anaerobic bacteria. Marine Chemistry 93:1-19.

Dittmar, T., Fitznar, H. P., et Kattner, G., 2001. Origin and biogeochemical cycling of organic nitrogen in the eastern Arctic Ocean as evident from D- and L-amino acids. Geochimica et Cosmochimica Acta 65:4103-4114.

Dokulil, M. T., et Teubner, K., 2000. Cyanobacterial dominance in lakes. Hydrobiologia 438:1–12.

Drake, D. E., 1999. Temporal and spatial variability of the sediment grain-size distribution on the Eel shelf: the flood layer of 1995. Marine Geology 154:169–182.

Drexler, T. M., et Nittrouer, C. A., 2008. Stratigraphic signatures due to flood deposition near the Rhône River: Gulf of Lions, northwest Mediterranean Sea. Continental Shelf Research 28:1877-1894.

Dunstan, G. A., Volkman, J. K., Barrett, S. M., Leroi, J. M., et Jeffrey, S. W., 1994. Essential polyunsaturated fatty acids from 14 species of diatom (Bacillariophyceae). Phytochemistry 35:155-161.

Durrieu de Madron, X., Denis, L., Diaz, F., Garcia, N., Guieu, C., Grenz, C., Loye-Pilot, M.-D., Ludwig, W., Moutin, T., Raimbault, P., et Ridame, C., 2003. Nutrients and carbon budgets for the Gulf of Lion during the Moogli cruises. Oceanologica Acta 26:421-433.

Durrieu de Madron, X., Abassi, A., Heussner, S., Monaco, A., Aloisi, J. C., Radakovitch, O., Giresse, P., Buscail, R., et Kerherve, P., 2000. Particulate matter and organic carbon budgets for the Gulf of Lions (NW Mediterranean). Oceanologica Acta 23:717-730.

Eisma, D., 1993. Suspended matter in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin.

Estournel, C., Broche, P., Marsaleix, P., Devenon, J.-L., Auclair, F., et Vehil, R., 2001. The Rhône river plume in unsteady conditions: Numerical and experimental results. Estuarine, Coastal and Shelf Science 53:25-38.

Fabiano, M., et Danovaro, R., 1994. Composition of organic matter in sediments acing a river estuary (Tyrrhenian Sea): relationships with bacteria and microphytobenthic biomass. Hydrobiologia 277:71-84.

Fazi, S., Amalfitano, S., Pernthaler, J., et Puddu, A., 2005. Bacterial communities associated with benthic organic matter in headwater stream microhabitats. Environmental Microbiology 7:1633–1640.

Fenchel, T. M., King, G. M., et Blackburn, T. H., 1998. Bacterial biogeochemistry: the ecophysiology of mineral cycling. Academic Press, New York.

Findlay, R. H., Trexler, M. B., et White, D. C., 1990a. Response of a benthic microbial community to biotic disturbance. Marine Ecology-Progress Series 62:135–148.

Findlay, R. H., Trexler, M. B., Guckert, J. B., et White, D. C., 1990b. Laboratory study of disturbance in marine sediments: Response of a microbial community. Marine Ecology-Progress Series 62:121–133.

Fischer, H., Wanner, S. C., et Pusch, M., 2002. Bacterial abundance and production in river sediments as related to the biochemical composition of particulate organic matter (POM). Biogeochemistry 61:37–55.

Franco, M. A., De Mesel, I., Demba Diallo, M., Van der Gucht, K., Van Gansbeke, D., Van Rijswijk, P., Costa, M. J., Vincx, M., et Vanaverbeke, J., 2007. Effect of phytoplankton bloom deposition on benthic bacterial communities in two contrasting sediments in the southern North Sea. Aquatic Microbial Ecology 48:241-254.

Freeman, K. H., Wakeham, S. G., et Hayes, J. M., 1994. Predictive isotopic biogeochemistry: Hydrocarbons from anoxic marine basins. Organic Geochemistry 21:629-644.

Freeman, K. H., Hayes, J. M., Trendel, J.-M., et Albrecht, P., 1990. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. Nature 343:254-256.

Freitag, T. E., Chang, L., et Prosser, J. I., 2006. Changes in the community structure and activity of betaproteobacterial ammonia-oxidizing sediment bacteria along a freshwater–marine gradient. Environmental Microbiology 8:684–696.

Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., et Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 43:1075-1090.

Froelich, P. N., Arthur, M. A., Burnett, W. C., Deakin, M., Hensley, V., Jahnke, R., Kaul, L., Kim, K.-H., Roe, K., Soutar, A., et Vathakanon, C., 1988. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation. Marine Geology 80:309-343.

Fruget, J.-F., Centofanti, M., Dessaix, J., Olivier, J.-M., Druart, J.-C., et Martinez, P.-J., 1999. Synthèse des dix premières années de suivi hydrobiologique du Rhône au niveau de la centrale nucléairede Saint-Alban (France). Hydroécologie Appliquée 11:29-69.

Fry, B., et Sherr, E. B., 1984. Delta 13C measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. Contributions in Marine Science 27:13-47.

Furlong, E. T., et Carpenter, R., 1988. Pigment preservation and remineralization in oxic coastal marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 52:87-99.

Galloway, W. E., 1975. Process framework for describing the morphologic and stratigraphic evolution of deltaic depositional systems. Dans Deltas: Models for exploration, M.L. Broussard (Ed.), Houston Geological Society, Houston, pp. 87-98.

Galloway, W. E., et Hobday, D. K., 1983. Terrigenous clastic depositional systems. Applications to petroleum, coal and uranium exploration. Springer-Verlag, New York.

García, R., Thomsen, L., de Stigter, H. C., Epping, E., Soetaert, K., Koning, E., et de Jesus Mendes, P. A., 2010. Sediment bioavailable organic matter, deposition rates and mixing intensity in the Setubal-Lisbon canyon and adjacent slope (Western Iberian Margin). Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers 57:1012-1026.

Gasol, J. M., Zweifel, U. L., Peters, F., Fuhrman, J. A., et Hagstrom, A., 1999. Significance of size and nucleic acid content heterogeneity as measured by flow cytometry in natural planktonic bacteria. Applied and Environmental Microbiology 65:4475-4483.

Gattuso, J.-P., Frankignoulle, M., et Wollast, R., 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. Annual Review of Ecology and Systematics 29:405-434.

Gaye, B., Wiesner, M. G., et Lahajnar, N., 2009. Nitrogen sources in the South China Sea, as discerned from stable nitrogen isotopic ratios in rivers, sinking particles, and sediments. Marine Chemistry 114:72-85.

Gaye-Haake, B., Lahajnar, N., Emeis, K.-C., Unger, D., Rixen, T., Suthhof, A., Ramaswamy, V., Schulz, H., Paropkari, A. L., Guptha, M. V. S., et Ittekkot, V., 2005. Stable nitrogen isotopic ratios of sinking particles and sediments from the northern Indian Ocean. Marine Chemistry 96:243-255.

Gearing, J. N., Gearing, P. J., Rudnick, D. T., Requejo, A. G., et Hutchins, M. J., 1984. Isotopic variability of organic carbon in a phytoplankton-based, temperate estuary. Geochimica et Cosmochimica Acta 48:1089-1098.

Gerringa, L. J. A., et Cambon, J.-P., 1991. The extractability of CU from marine sediment as a function of degradation of organic matter. Netherlands Journal of Sea Research 27:157-163.

Gillan, F. T., et Hogg, R. W., 1984. A method for the estimation of bacterial biomass and community structure in mangrove-associated sediments. Journal of Microbiological Methods 2:275-293.

Goedkoop, W., Sonesten, L., Ahlgren, G., et Boberg, M., 2000. Fatty acids in profundal benthic invertebrates and their major food resources in Lake Erken, Sweden: seasonal variation and trophic indications. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 57:2267-2279.

Goineau, A., Fontanier, C., Jorissen, F., Buscail, R., Kerhervé, P., Cathalot, C., Pruski, A. M., Bourgeois, S., Metzger, E., Legrand, E., et Rabouille, C., 2011a. Temporal variability of live (stained) benthic foraminiferal faunas in a river-dominated shelf - faunal response to rapid changes of the river influence (Rhône prodelta, NW Mediterranean). Biogeosciences Discussions 8:9033-9086.

Goineau, A., Fontanier, C., Jorissen, F. J., Lansard, B., Buscail, R., Mouret, A., Kerhervé, P., Zaragosi, S., Ernoult, E., Altéro, C., Anschutz, P., Metzger, E., et Rabouille, C., 2011b. Live (stained) benthic foraminifera from the Rhône prodelta (Gulf of Lion, NW Mediterranean): environmental controls on a river-dominated shelf. Journal of Sea Research 65:58-75.

Goñi, M. A., et Hedges, J. I., 1990. Potential applications of cutin-derived CuO reaction products for discriminating vascular plant sources in natural environments. Geochimica et Cosmochimica Acta 54:3073-3081.

Goñi, M. A., et Thomas, K. A., 2000. Sources and transformations of organic matter in surface soils and sediments from a tidal estuary (North Inlet, South Carolina, USA). Estuaries 23:548-564.

Goñi, M. A., Ruttenberg, K. C., et Eglinton, T. I., 1998. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. Geochimica et Cosmochimica Acta 62:3055–3075.

Goñi, M. A., Teixeira, M. J., et Perkey, D. W., 2003. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). Estuarine, Coastal and Shelf Science 57:1023–1048.

Gordon, E. S., et Goñi, M. A., 2003. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. Geochimica et Cosmochimica Acta 67:2359-2375.

Goutx, M., Guigue, C., et Striby, L., 2003. Triacylglycerol biodegradation experiment in marine environmental conditions: definition of a new lipolysis index. Organic Geochemistry 34:1465-1473.

Grémare, A., Medernach, L., DeBovee, F., Amouroux, J.-M., Charles, F., Dinet, A., Vétion, G., Albert, P., et Colomines, J.-C., 2003. Relationship between sedimentary organic matter and benthic fauna within the Gulf of Lion: synthesis on the identification of

new biochemical descriptors of sedimentary organic nutritional value. Oceanologica Acta 26:391-406.

Haack, S. K., Garchow, H., Odelson, D. A., Forney, L. J., et Klug, M. J., 1994. Accuracy, reproducibility, and interpretation of fatty acid methyl ester profiles of model bacterial communities. Applied and Environmental Microbiology 60:2483-2493.

Harmelin-Vivien, M., Loizeau, V., Mellon, C., Beker, B., Arlhac, D., Bodiguel, X., Ferraton, F., Hermand, R., Philippon, X., et Salen-Picard, C., 2008. Comparison of C and N stable isotope ratios between surface particulate organic matter and microphytoplankton in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). Continental Shelf Research 28:1911-1919.

Harmelin-Vivien, M., Dierking, J., Bănaru, D., Fontaine, M. F., et Arlhac, D., 2010. Seasonal variation in stable C and N isotope ratios of the Rhône River inputs to the Mediterranean Sea (2004–2005). Biogeochemistry 100:139-150.

Harvey, H. R., et Macko, S. A., 1997. Catalysts or contributors? Tracking bacterial mediation of early diagenesis in the marine water column. Organic Geochemistry 26:531-544.

Harvey, R. H., Tuttle, J. H., et Bell, J. T., 1995. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta 59:3367-3377.

Havens, K. E., 2008. Cyanobacteria blooms: effects on aquatic ecosystems. Advances in Experimental Medicine and Biology 619:733–747.

Hayashi, M., Toda, K., Ishiko, H., Komatsu, R., et Kitaoka, S., 1994. Effects of shifting pH in the stationary phase of growth on the chemical composition of Euglena gracilis. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry 58:1964-1967.

Hecky, R. E., Mopper, K., Kilham, P., et Degens, E. T., 1973. The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls. Marine Biology 19:323-331.

Hedges, J. I., 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. Marine Chemistry 39:67-93.

Hedges, J. I., Mayorga, E., Tsamakis, E., McClain, M. E., Aufdenkampe, A., Quay, P., Richey, J. E., Benner, R., Opsahl, S., Black, B., Pimentel, T., Quintanilla, J., et Maurice, L., 2000. Organic matter in Bolivian tributaries of the Amazon River: A comparison to the lower mainstream. Limnology and Oceanography 45:1449-1466.

Hedges, J. I., et Mann, D. C., 1979. The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. Geochimica et Cosmochimica Acta 43:1809-1818.

Hedges, J. I., et Prahl, F. G., 1993. Early diagenesis: consequences for applications of molecular biomarkers. Dans Organic Geochemistry, M. H. Engel et S. A. Macko (Ed.) Plenum Press, New York, pp. 237–253.

Hedges, J. I., et Keil, R. G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. Marine Chemistry 49:81-115.

Hedges, J. I., et Oades, J. M., 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. Organic Geochemistry 27:319-361.

Hedges, J. I., et Keil, R. G., 1999. Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reactions and consequences. Marine Chemistry 65:55-65.

Hedges, J. I., Turin, H., et Ertel, J. R., 1984. Sources and distributions of sedimentary organic matter in the Columbia River drainage basin, Washington and Oregon. Limnology and Oceanography 29:35–46.

Hedges, J. I., Clark, W. A., et Cowie, G. L., 1988a. organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay. Limnology and Oceanography 33:1116-1136.

Hedges, J. I., Clark, W. A., et Cowie, G. L., 1988b. Fluxes and reactivities of organic matter in a coastal marine bay. Limnology and Oceanography 33:1137-1152.

Hedges, J. I., Keil, R. G., et Benner, R., 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? Organic Geochemistry 27:195-212.

Hedges, J. I., Clark, W. A., Quay, P. D., Richey, J. E., Devol, A. H., et Santos, U. de M., 1986. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. Limnology and Oceanography 31:717-738.

Hedges, J. I., Cowie, G. L., Richey, J. E., Quay, P. D., Benner, R., Strom, M., et Forsberg, B. R., 1994. Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. Limnology and Oceanography 39:743-761.

Henrichs, S. M., et Farrington, J. W., 1987. Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 51:1-15.

Hermand, R., Salen-Picard, C., Alliot, E., et Degiovanni, C., 2008. Macrofaunal density, biomass and composition of estuarine sediments and their relationship to the river plume of the Rhône River (NW Mediterranean). Estuarine, Coastal and Shelf Science 79:367-376.

Hewson, I., et Fuhrman, J. A., 2004. Richness and diversity of bacterioplankton species along an estuarine gradient in Moreton Bay, Australia. Applied and Environmental Microbiology 70:3425-3433.

Hewson, I., Jacobson/Meyers, M. E., et Fuhrman, J. A., 2007. Diversity and biogeography of bacterial assemblages in surface sediments across the San Pedro Basin, Southern California Borderlands. Environmental Microbiology 9:923–933.

Hill, G. T., Mitkowski, N. A., Aldrich-Wolfe, L., Emele, L. R., Jurkonie, D. D., Ficke, A., Maldonado-Ramirez, S., Lynch, S. T., et Nelson, E. B., 2000. Methods for assessing the composition and diversity of soil microbial communities. Applied Soil Ecology 15:25-36.

Hodson, R. E., Christian, R. R., et Maccubbin, A. E., 1984. Lignocellulose and lignin in the salt marsh grass Spartina alterniflora: initial concentrations and short-term, post-depositional changes in detrital matter. Marine Biology 81:1-7.

Hong, H., Pruden, A., et Reardon, K. F., 2007. Comparison of CE-SSCP and DGGE for monitoring a complex microbial community remediating mine drainage. Journal of Microbiological Methods 69:52-64.

Hoppe, H. G., 1983. Significance of exoenzymatic activities in the ecology of brackish water: measurements by means of methylumbelliferyl-substrates. Marine Ecology-Progress Series 11:299–308.

Horner, J. D., Gosz, J. R., et Cates, R. G., 1988. The role of carbon-based plant secondary metabolites in decomposition in terrestrial ecosystems. The American Naturalist 132:869-883.

Ibàñez, C., Prat, N., et Canicio, A., 1996. Changes in the hydrology and sediment transport produced by large dams on the lower Ebro river and its estuary. Regulated Rivers: Research & Management 12:51-62.

Inagaki, F., Sakihama, Y., Inoue, A., Kato, C., et Horikoshi, K., 2002. Molecular phylogenetic analyses of reverse-transcribed bacterial rRNA obtained from deep-sea cold seep sediments. Environmental Microbiology 4:277–286.

Indarti, E., Majid, M. I. A., Hashim, R., et Chong, A., 2005. Direct FAME synthesis for rapid total lipid analysis from fish oil and cod liver oil. Journal of Food Composition and Analysis 18:161-170.

Ingalls, A. E., Lee, C., Wakeham, S. G., et Hedges, J. I., 2003. The role of biominerals in the sinking flux and preservation of amino acids in the Southern Ocean along 170°W. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 50:713-738.

Ittekkot, V., 1988. Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. Nature 332:436-438.

Jeffrey, S. W., 1976. A report of green algal pigments in Central North Pacific Ocean. Marine Biology 37:33-37.

Jellett, J. F., Li, W. K. W., Dickie, P. M., Boraie, A., et Kepkay, P. E., 1996. Metabolic activity of bacterioplankton communities assessed by flow cytometry and single carbon substrate utilization. Marine Ecology-Progress Series 136:213–225.

Jennerjahn, T. C., et Ittekkot, V., 1997. Organic matter in sediments in the mangrove areas and adjacent continental margins of Brazil: I. Amino acids and hexosamines. Oceanologica Acta 20:359–369.

Jørgensen, B. B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed - the role of sulphate reduction. Nature 296:643-645.

Keil, R. G., Montluçon, D. B., Prahl, F. G., et Hedges, J. I., 1994. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. Nature 370:549-552.

Killops, S. D., et Killops, V. J., 1993. Introduction to organic geochemistry. Blackwell Publishing.

Kim, J., Zarzycka, B., Buscail, R., Peterse, F., Bonnin, J., Ludwig, W., Schouten, S., et Sinninghe Damsté, J. S., 2010. Contribution of river-borne soil organic carbon to the Gulf of Lions (NW Mediterranean). Limnology and Oceanography 55:507-518.

Kristensen, E., et Holmer, M., 2001. Decomposition of plant materials in marine sediment exposed to different electron accepters (O_2, NO_3^-, and SO_4^{2-}), with emphasis on substrate origin, degradation kinetics, and the role of bioturbation. Geochimica et Cosmochimica Acta 65:419-433.

Kristensen, E., Ahmed, S. I., et Devol, A. H., 1995. Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: Which is fastest? Limnology and Oceanography 40:1430–1437.

Kristensen, J. H., 1972. Carbohydrases of some marine invertebrates with notes on their food and on the natural occurrence of the carbohydrates studied. Marine Biology 14:130-142.

Langezaal, A. M., Ernst, S. R., Haese, R. R., van Bergen, P. F., et van der Zwaan, G. J., 2003. Disturbance of intertidal sediments: the response of bacteria and foraminifera. Estuarine, Coastal and Shelf Science 58:249-264.

Lansard, B., Rabouille, C., Denis, L., et Grenz, C., 2008. In situ oxygen uptake rates by coastal sediments under the influence of the Rhône River (NW Mediterranean Sea). Continental Shelf Research 28:1501-1510.

Lansard, B., Rabouille, C., Denis, L., et Grenz, C., 2009. Benthic remineralization at the land-ocean interface: A case study of the Rhône River (NW Mediterranean Sea). Estuarine, Coastal and Shelf Science 81:544-554.

Lansard, B., Charmasson, S., Gasco, C., Anton, M., Grenz, C., et Arnaud, M., 2007. Spatial and temporal variations of plutonium isotopes (^{238}Pu and ^{239,240}Pu) in sediments off the Rhone River mouth (NW Mediterranean). Science of the Total Environment 376:215-227.

Leavitt, P. R., et Hodgson, D. A., 2001. Sedimentary Pigments. Dans Tracking environmental change using lake sediments, J. P. Smol, H. J. B. Birks, et W. M. Last (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 295-325.

Lee, C., Wakeham, S. G., et Hedges, J. I., 2000. Composition and flux of particulate amino acids and chloropigments in equatorial Pacific seawater and sediments. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 47:1535-1568.

Lee, D. H., Zo, Y. G., et Kim, S. J., 1996. Nonradioactive method to study genetic profiles of natural bacterial communities by PCR-single-strand-conformation polymorphism. Applied and Environmental Microbiology 62:3112-3120.

Lefevre, D., Minas, H. J., Minas, M., Robinson, C., Williams, P. J. L. B., et Woodward, E. M. S., 1997. Review of gross community production, primary production, net community production and dark community respiration in the Gulf of Lions. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 44:801-832.

Lewis, T., Nichols, P. D., et McMeekin, T. A., 2000. Evaluation of extraction methods for recovery of fatty acids from lipid-producing microheterotrophs. Journal of Microbiological Methods 43:107-116.

Lindroth, P., et Mopper, K., 1979. High performance liquid chromatographic determination of subpicomole amounts of amino acids by precolumn fluorescence derivatization with ortho-phthaldialdehyde. Analytical Chemistry 51:1667-1674.

Loisel, P., Harmand, J., Zemb, O., Latrille, E., Lobry, C., Delgenès, J., et Godon, J., 2006. Denaturing gradient electrophoresis (DGE) and single-strand conformation polymorphism (SSCP) molecular fingerprintings revisited by simulation and used as a tool to measure microbial diversity. Environmental Microbiology 8:720-731.

Lomstein, B. A., Jørgensen, B. B., Schubert, C. J., et Niggemann, J., 2006. Amino acid biogeo- and stereochemistry in coastal Chilean sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 70:2970-2989.

Lü, D., Song, Q., et Wang, X., 2010. Decomposition of algal lipids in clay-enriched marine sediment under oxic and anoxic conditions. Chinese Journal of Oceanology and Limnology 28:131-143.

Luna, G. M., Dell'Anno, A., Giuliano, L., et Danovaro, R., 2004. Bacterial diversity in deep Mediterranean sediments: relationship with the active bacterial fraction and substrate availability. Environmental Microbiology 6:745-753.

Maillet, G. M., Vella, C., Berné, S., Friend, P. L., Amos, C. L., Fleury, T. J., et Normand, A., 2006. Morphological changes and sedimentary processes induced by the December

2003 flood event at the present mouth of the Grand Rhône River (southern France). Marine Geology 234:159-177.

Maksymowska, D., Richard, P., Piekarek-Jankowska, H., et Riera, P., 2000. Chemical and isotopic composition of the organic matter sources in the Gulf of Gdansk (Southern Baltic Sea). Estuarine, Coastal and Shelf Science 51:585-598.

Manini, E., Luna, G. M., et Danovaro, R., 2004. Benthic bacterial response to variable estuarine water inputs. FEMS Microbiology Ecology 50:185–194.

Mann, K. H., 1982. Ecology of coastal waters: a systems approach. University of California Press, Berkeley and Los Angeles.

Mansour, M. P., Volkman, J. K., Jackson, A. E., et Blackburn, S. I., 1999. The fatty acid and sterol composition of five marine dinoflagellates. Journal of Phycology 35:710-720.

Marion, C., 2010. Dynamique et bilans des transferts particulaires de radioéléments d'origine anthropique et naturelle dans le Golfe du Lion: cas particulier des apports rhodaniens. Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, 436 pp.

Marion, C., Dufois, F., Arnaud, M., et Vella, C., 2010a. In situ record of sedimentary processes near the Rhône River mouth during winter events (Gulf of Lions, Mediterranean Sea). Continental Shelf Research 30:1095-1107.

Marion, C., Maillet, G., Arnaud, M., et Eyrolle, F., 2010b. Quantifications des flux solides rhôdaniens à l'embouchure: apports de la Durance pendant la crue exceptionnelle de mai 2008. La Houille Blanche 72-80.

Marsh, A. G., Grémare, A., et Tenore, K. R., 1989. Effect of food type and ration on growth of juvenile Capitella sp. I (Annelida: Polychaeta): macro- and micronutrients. Marine Biology 102:519-527.

Mayer, L. M., 1994. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 58:1271-1284.

Mayer, L. M., Schick, L. L., et Allison, M. A., 2008. Input of nutritionally rich organic matter from the Mississippi River to the Louisiana coastal zone. Estuaries and Coasts 31:1052-1062.

Mayer, L. M., Schick, L. L., Sawyer, T., Plante, C. J., Jumars, P. A., et Self, R. L., 1995. Bioavailable amino acids in sediments: a biomimetic, kinetics-based approach. Limnology and Oceanography 40:511-520.

Mayer, L., Benninger, L., Bock, M., DeMaster, D., Roberts, Q., et Martens, C., 2002. Mineral associations and nutritional quality of organic matter in shelf and upper slope sediments off Cape Hatteras, USA: a case of unusually high loadings. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 49:4587-4597.

McKee, B. A., 2003. RiOMar: the transport, transformation and fate of carbon in river-dominated ocean margins. Report of the RiOMar Workshop, 1-3 November 2001, Tulane University, New Orleans, LA, 59 pp.

McKee, B. A., Aller, R. C., Allison, M. A., Bianchi, T. S., et Kineke, G. C., 2004. Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced by major rivers: benthic boundary layer and seabed processes. Continental Shelf Research 24:899-926.

Meade, R. H., 1996. River-sediment inputs to major deltas. Dans Sea-level rise and coastal subsidence: causes, consequences and strategies, J. D. Milliman et B. U. Haq (Ed.), Kluwer Academic Publishers, pp. 63–85.

Meckler, A. N., Schubert, C. J., Cowie, G. L., Peiffer, S., et Dittrich, M., 2004. New organic matter degradation proxies: valid in lake systems? Limnology and Oceanography 49:2023-2033.

Medernach, L., Grémare, A., Amouroux, J. M., Colomines, J. C., et Vetion, G., 2001. Temporal changes in the amino acid contents of particulate organic matter sedimenting in the Bay of Banyuls-sur-Mer (northwestern Mediterranean). Marine Ecology-Progress Series 214:55-65.

Melillo, J. M., Aber, J. D., Linkins, A. E., Ricca, A., Fry, B., et Nadelhoffer, K. J., 1989. Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: plant litter to soil organic matter. Plant and Soil 115:189-198.

Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. American Journal of Science 282:401–450.

Meyers, P. A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. Chemical Geology 114:289-302.

Meyers, P. A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. Organic Geochemistry 27:213-250.

Meyers, P. A., et Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. Organic Geochemistry 20:867-900.

Meziane, T., et Tsuchiya, M., 2000. Fatty acids as tracers of organic matter in the sediment and food web of a mangrove/intertidal flat ecosystem, Okinawa, Japan. Marine Ecology-Progress Series 200:49-57.

Milliman, J. D., et Meade, R. H., 1983. World-wide delivery of river sediment to the oceans. The Journal of Geology 91:1-21.

Millot, C., 1990. The Gulf of Lions' hydrodynamics. Continental Shelf Research 10:885–894.

Miralles, J., Radakovitch, O., et Aloisi, J.-C., 2005. ^{210}Pb sedimentation rates from the Northwestern Mediterranean margin. Marine Geology 216:155-167.

Miralles, J., Arnaud, M., Radakovitch, O., Marion, C., et Cagnat, X., 2006. Radionuclide deposition in the Rhône River Prodelta (NW Mediterranean sea) in response to the December 2003 extreme flood. Marine Geology 234:179-189.

Mojtahid, M., Jorissen, F., Lansard, B., Fontanier, C., Bombled, B., et Rabouille, C., 2009. Spatial distribution of live benthic foraminifera in the Rhône prodelta: faunal response to a continental-marine organic matter gradient. Marine Micropaleontology 70:177-200.

Moutin, T., Raimbault, P., Golterman, H. L., et Coste, B., 1998. The input of nutrients by the Rhône river into the Mediterranean Sea: Recent observations and comparison with earlier data. Hydrobiologia 373/374:237-246.

Mucci, A., Boudreau, B., et Guignard, C., 2003. Diagenetic mobility of trace elements in sediments covered by a flash flood deposit: Mn, Fe and As. Applied Geochemistry 18:1011–1026.

Naudin, J. J., Cauwet, G., Fajon, C., Oriol, L., Terzic, S., Devenon, J.-L., et Broche, P., 2001. Effect of mixing on microbial communities in the Rhône River plume. Journal of Marine Systems 28:203-227.

Navel, S., Mermillod-Blondin, F., Montuelle, B., Chauvet, E., Simon, L., et Marmonier, P., 2011. Water–sediment exchanges control microbial processes associated with leaf litter degradation in the hyporheic zone: a microcosm study. Microbial Ecology 61:968–979.

Neveux, J., et Lantoine, F., 1993. Spectrofluorometric assay of chlorophylls and pheopigments using the least squares approximation technique. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 40:1747-1765.

Newbold, J. D., Mulholland, P. J., Elwood, J. W., et O'Neill, R. V., 1982. organic carbon spiralling in stream ecosystems. Oikos 38:266-272.

Nichols, B. W., et Appleby, R. S., 1969. The distribution and biosynthesis of arachidonic acid in algae. Phytochemistry 8:1907-1915.

Nichols, P. D., Jones, G. J., De Leeuw, J. W., et Johns, R. B., 1984. The fatty acid and sterol composition of two marine dinoflagellates. Phytochemistry 23:1043-1047.

Niggemann, J., 2005. Composition and degradation of organic matter in sediments from the peru-chile upwelling region. Thèse de doctorat, Université de Bremen, Bremen, 206 pp.

Niggemann, J., et Schubert, C. J., 2006. Fatty acid biogeochemistry of sediments from the Chilean coastal upwelling region: Sources and diagenetic changes. Organic Geochemistry 37:626-647.

Nittrouer, C. A., et DeMaster, D. J., 1986. Sedimentary processes on the Amazon continental shelf: past, present and future research. Continental Shelf Research 6:5-30.

Nunn, B. L., et Keil, R. G., 2006. A comparison of non-hydrolytic methods for extracting amino acids and proteins from coastal marine sediments. Marine Chemistry 98:31-42.

Olsen, C. R., Larsen, I. L., Mulholland, P. J., von Damm, K. L., Grebmeier, J. M., Schaffner, L. C., Diaz, R. J., et Nichols, M. M., 1993. The concept of an equilibrium surface applied to particle sources and contaminant distributions in estuarine sediments. Estuaries and Coasts 16:683-696.

Palinkas, C. M., et Nittrouer, C. A., 2007. Modern sediment accumulation on the Po shelf, Adriatic Sea. Continental Shelf Research 27:489-505.

Pantoja, S., et Lee, C., 2003. Amino acid remineralization and organic matter lability in Chilean coastal sediments. Organic Geochemistry 34:1047-1056.

Parkes, R. J., et Taylor, J., 1983. The relationship between fatty acid distributions and bacterial respiratory types in contemporary marine sediments. Estuarine, Coastal and Shelf Science 16:173-174.

Parrish, C. C., 1988. Dissolved and particulate marine lipid classes: a review. Marine Chemistry 23:17-40.

Pastor, L., Deflandre, B., Viollier, E., Cathalot, C., Metzger, E., Rabouille, C., Escoubeyrou, K., Lloret, E., Pruski, A. M., Vetion, G., Desmalades, M., Buscail, R., et Gremare, A., 2011a. Influence of the organic matter composition on benthic oxygen demand in the Rhône River prodelta (NW Mediterranean Sea). Continental Shelf Research 31:1008-1019.

Pastor, L., Cathalot, C., Deflandre, B., Viollier, E., Soetaert, K., Meysman, F. J. R., Ulses, C., Metzger, E., et Rabouille, C., 2011b. Modeling biogeochemical processes in sediments from the Rhône River prodelta area (NW Mediterranean Sea). Biogeosciences 8:1351-1366.

Perry, G. J., Volkman, J. K., Johns, R. B., et Bavor Jr, H. J., 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 43:1715-1725.

Petkov, G. D., Furnadzieva, S. T., et Andreeva, R. D., 1994. Fatty acid and sterol composition on Nannochloris sp. Archiv für Hydrobiologie 72:133-135.

Pettine, M., Patrolecco, L., Camusso, M., et Crescenzio, S., 1998. Transport of carbon and nitrogen to the northern Adriatic sea by the Po River. Estuarine, Coastal and Shelf Science 46:127-142.

Phillips, N. W., 1984. Role of different microbes and substrates as potential suppliers of specific, essential nutrients to marine detritivores. Bulletin of Marine Science 35:283-298.

Polymenakou, P. N., Bertilsson, S., Tselepides, A., et Stephanou, E. G., 2005. Links between geographic location, environmental factors, and microbial community composition in sediments of the Eastern Mediterranean Sea. Microbial Ecology 49:367-378.

Pomerol, C., Lagabrielle, Y., et Renard, M., 2000. Éléments de géologie. Dunod.

Pont, D., 1997. Les débits solides du Rhône à proximité de son embouchure: données récentes (1994-1995). Revue de géographie de Lyon 72:23-33.

Pont, D., Simonnet, J. P., et Walter, A. V., 2002. Medium-term changes in suspended sediment delivery to the ocean: Consequences of catchment heterogeneity and river management (Rhône River, France). Estuarine Coastal and Shelf Science 54:1-18.

Poulos, S. E., et Collins, M. B., 2002. Fluviatile sediment fluxes to the Mediterranean Sea: a quantitative approach and the influence of dams. Geological Society, London, Special Publications 191:227-245.

Prahl, F. G., Hayes, J. M., et Xie, T. M., 1992. Diploptene - an indicator of terrigenous organic carbon in Washington coastal sediments. Limnology and Oceanography 37:1290-1300.

Prahl, F. G., Ertel, J. R., Goñi, M. A., Sparrow, M. A., et Eversmeyer, B., 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. Geochimica et Cosmochimica Acta 58:3035-3048.

Pruski, A. M., Vétion, G., Rivière, B., Bourgeois, S., et Buscail, R., en préparation. Fatty acid biochemistry in sediments off the Rhône river: sources and diagenetic changes. Organic Geochemistry.

Pujo-Pay, M., Conan, P., Joux, F., Oriol, L., Naudin, J. J., et Cauwet, G., 2006. Impact of phytoplankton and bacterial production on nutrient and DOM uptake in the Rhône river plume (NW Mediterranean). Marine Ecology-Progress Series 315:43-54.

Rabineau, M., Berné, S., Aslanian, D., Olivet, J.-L., Joseph, P., Guillocheau, F., Bourillet, J.-F., Ledrezen, E., et Granjeon, D., 2005. Sedimentary sequences in the Gulf of Lion: a record of 100,000 years climatic cycles. Marine and Petroleum Geology 22:775-804.

Radakovitch, O., Charmasson, S., Arnaud, M., et Bouisset, P., 1999. ^{210}Pb and caesium accumulation in the Rhône delta sediments. Estuarine, Coastal and Shelf Science 48:77-92.

Ranjard, L., Poly, F., et Nazaret, S., 2000. Monitoring complex bacterial communities using culture-independent molecular techniques: application to soil environment. Research in Microbiology 151:167-177.

Raymond, P. A., et Bauer, J. E., 2001. Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean. Nature 409:497-500.

Rice, D. L., et Hanson, R. B., 1984. A kinetic model for detritus nitrogen: role of the associated bacteria in nitrogen accumulation. Bulletin of Marine Science 35:326-340.

Richard, D., 1993. Erosion de Badlands dans le système Durance-étang de Berre. Représentativité des bassins versants expérimentaux de Draix. 2ème partie. Rapport Cemagref, Saint-Martin d'Heres, 10 pp.

Richards, F., 1965. Anoxic basins and Fjords. Dans Chemical Oceanography, J. Ripley et G. Skirrow (Ed.), Academic Press, New York, pp. 611-643.

Richy, P., 1992. Contribution à l'étude des mécanismes et bilans de l'érosion chimiques des ' Terres Noires ' du bassin de la Durance. Exemple des bassins versants expérimentaux de la région de Draix (N-E de Digne). Université d'Aix-Marseille III, France, 41 pp.

Rolland, B., 2006. Transfert des radionucléides par voie fluviale: conséquences sur les stocks sédimentaires rhodaniens et les exports vers la méditerranée. Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne - Aix-Marseille, 243 pp.

Rolland, B., Antonelli, C., Eyrolle, F., Arnaud, M., Charmasson, S., Masson, O., Morello, M., et Bouisset, P., 2005. Solid fluxes and associated ^{137}Cs, ^{238}Pu, $^{239;240}$Pu, ^{7}Be and $^{210}Pb_{xs}$ from the Rhône river towards the Mediterranean Sea over the 2002-2004 period. EUROSTRATAFORM- PROMESS Joint Meeting, 24–27 October 2005 Salamanca, Spain.

Rosenberg, R., Grémare, A., Amouroux, J.-M., et Nilsson, H. C., 2003. Benthic habitats in the northwest Mediterranean characterised by sedimentary organics, benthic macrofauna and sediment profile images. Estuarine, Coastal and Shelf Science 57:297-311.

Roussiez, V., 2001. Etude comparée de deux types d'événements ponctuels de nature différente sur les caractéristiques biochimiques de la matière organique particulaire et la réponse de la faune benthique. Rapport de DEA, Observatoire Océanologique de Banyuls, Banyuls sur Mer, 34 pp.

Roussiez, V., Aloisi, J.-C., Monaco, A., et Ludwig, W., 2005. Early muddy deposits along the Gulf of Lions shoreline: A key for a better understanding of land-to-sea transfer of sediments and associated pollutant fluxes. Marine Geology 222-223:345-358.

Sala, M. M., et Güde, H., 2006. Seasonal dynamics of pelagic and benthic (littoral and profundal) bacterial abundances and activities in a deep prealpine lake (L. Constance). Archiv für Hydrobiologie 167:351-369.

Salen-Picard, C., Arlhac, D., et Alliot, E., 2003. Responses of a Mediterranean soft bottom community to short-term (1993-1996) hydrological changes in the Rhône river. Marine Environmental Research 55:409-427.

Saliot, A., Laureillard, J., Scribe, P., et Sicre, M. A., 1991. Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. Marine Chemistry 36:233–248.

Saliot, A., Mejanelle, L., Scribe, P., Fillaux, J., Pepe, C., Jabaud, A., et Dagaut, J., 2001. Particulate organic carbon, sterols, fatty acids and pigments in the Amazon River system. Biogeochemistry 53:79-103.

Salomon, J. N., 2009. Les deltas. Dans Géomorphologie sous-marine et littorale. Presses Universitaires de Bordeaux, Pessac, France, pp. 261-292.

Santmire, J. A., et Leff, L. G., 2007. The effect of sediment grain size on bacterial communities in streams. Journal of the North American Benthological Society 26:601–610.

Sargent, J. R., et Henderson, R. J., 1986. Lipids. dans The biological chemistry of marine copepods, E. Corner et S. O'Hara (Ed.), Oxford University Press, Oxford, pp. 59-108.

Sargent, J. R., et Falk-Petersen, S., 1988. The lipid biochemistry of calanoid copepods. Hydrobiologia 167/168:101-114.

Sempéré, R., Charrière, B., Van Wambeke, F., et Cauwet, G., 2000. Carbon inputs of the Rhône River to the Mediterranean Sea: biogeochemical implications. Global Biogeochemical Cycles 14:669-681.

Shi, W., Sun, M.-Y., Molina, M., et Hodson, R. E., 2001. Variability in the distribution of lipid biomarkers and their molecular isotopic composition in Altamaha estuarine sediments: implications for the relative contribution of organic matter from various sources. Organic Geochemistry 32:453-467.

Smith, B. N., et Epstein, S., 1971. Two categories of C13/C12 ratios for higher plants. Plant Physiology 47:380-384.

Smith, C. J., Nedwell, D. B., Dong, L. F., et Osborn, A. M., 2007. Diversity and abundance of nitrate reductase genes (narG and napA), nitrite reductase genes (nirS and nrfA), and their transcripts in estuarine sediments. Applied and Environmental Microbiology 73:3612-3622.

Soetaert, K., Herman, P. M. J., et Middelburg, J. J., 1996. A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. Geochimica et Cosmochimica Acta 60:1019-1040.

Sommerfield, C. K., et Nittrouer, C. A., 1999. Modern accumulation rates and a sediment budget for the Eel shelf: a flood-dominated depositional environment. Marine Geology 154:227-241.

Sommerfield, C. K., Nittrouer, C. A., et Alexander, C. R., 1999. ^{7}Be as a tracer of flood sedimentation on the northern California continental margin. Continental Shelf Research 19:335–361.

Struglia, M. V., Mariotti, A., et Filograsso, A., 2004. River discharge into the Mediterranean Sea: climatology and aspects of the observed variability. Journal of Climate 17:4740–4751.

Sun, M.-Y., et Wakeham, S. G., 1994. Molecular evidence for degradation and preservation of organic matter in the anoxic Black Sea Basin. Geochimica et Cosmochimica Acta 58:3395-3406.

Sun, M.-Y., Alexander, C. R., et Aller, R. C., 1993. Laboratory studies of oxic and anoxic degradation of chlorophyll-a in Long Island Sound sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 57:147-157.

Sun, M.-Y., Wakeham, S. G., et Lee, C., 1997. Rates and mechanisms of fatty acid degradation in oxic and anoxic coastal marine sediments of Long Island Sound, New York, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta 61:341-355.

Sun, M.-Y., Shi, W., et Lee, R. F., 2000. Lipid-degrading enzyme activities associated with distribution and degradation of fatty acids in the mixing zone of Altamaha estuarine sediments. Organic Geochemistry 31:889-902.

Sun, M.-Y., Cai, W.-J., Joye, S. B., Ding, H., Dai, J., et Hollibaugh, J. T., 2002. Degradation of algal lipids in microcosm sediments with different mixing regimes. Organic Geochemistry 33:445-459.

Sun, M.-Y., Zou, L., Dai, J., Ding, H., Culp, R. A., et Scranton, M. I., 2004. Molecular carbon isotopic fractionation of algal lipids during decomposition in natural oxic and anoxic seawaters. Organic Geochemistry 35:895-908.

Sundby, B., 2006. Transient state diagenesis in continental margin muds. Marine chemistry 102:2–12.

Teece, M. A., Fogel, M. L., Dollhopf, M. E., et Nealson, K. H., 1999. Isotopic fractionation associated with biosynthesis of fatty acids by a marine bacterium under oxic and anoxic conditions. Organic Geochemistry 30:1571-1579.

Tegelaar, E. W., de Leeuw, J. W., Derenne, S., et Largeau, C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 53:3103-3106.

Tesi, T., Miserocchi, S., Goñi, M. A., et Langone, L., 2007. Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France. Marine Chemistry 105:101-117.

Tesi, T., Langone, L., Goñi, M. A., Miserocchi, S., et Bertasi, F., 2008. Changes in the composition of organic matter from prodeltaic sediments after a large flood event (Po River, Italy). Geochimica et Cosmochimica Acta 72:2100-2114.

Thill, A., 1999. Agrégation des particules: structure, dynamique et simulation. application au cas d'un écoulement stratifié: l'estuaire du Rhône. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 405 pp.

Thill, A., Moustier, S., Garnier, J.-M., Estournel, C., Naudin, J.-J., et Bottero, J.-Y., 2001. Evolution of particle size and concentration in the Rhône river mixing zone: influence of salt flocculation. Continental Shelf Research 21:2127–2140.

Thomas, A. J., 1997. Input of artificial radionuclides to the Gulf of Lions and tracing the Rhône influence in marine surface sediments. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 44:577–595.

Thorp, J. H., et Delong, M. D., 2002. Dominance of autochthonous autotrophic carbon in food webs of heterotrophic rivers. Oikos 96:543-550.

Troussellier, M., Schafer, H., Batailler, N., Bernard, L., Courties, C., Lebaron, P., Muyzer, G., Servais, P., et Vives-Rego, J., 2002. Bacterial activity and genetic richness along an estuarine gradient (Rhône River plume, France). Aquatic Microbial Ecology 28:13-24.

Ulses, C., Estournel, C., Durrieu de Madron, X., et Palanques, A., 2008. Suspended sediment transport in the Gulf of Lions (NW Mediterranean): Impact of extreme storms and floods. Continental Shelf Research 28:2048-2070.

Unger, D., Ittekkot, V., Schafer, P., et Tiemann, J., 2005a. Biogeochemistry of particulate organic matter from the Bay of Bengal as discernible from hydrolysable neutral carbohydrates and amino acids. Marine Chemistry 96:155-184.

Unger, D., Gaye-Haake, B., Neumann, K., Gebhardt, A. C., et Ittekkot, V., 2005b. Biogeochemistry of suspended and sedimentary material in the Ob and Yenisei rivers and Kara Sea: amino acids and amino sugars. Continental Shelf Research 25:437-460.

Urakawa, H., Yoshida, T., Nishimura, M., et Ohwada, K., 2000. Characterization of depth-related population variation in microbial communities of a coastal marine sediment using 16S rDNA-based approaches and quinone profiling. Environmental Microbiology 2:542-554.

Vandewiele, S., Cowie, G., Soetaert, K., et Middelburg, J. J., 2009. Amino acid biogeochemistry and organic matter degradation state across the Pakistan margin oxygen minimum zone. Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography 56:376-392.

Van Mooy, B. A. S., Keil, R. G., et Devol, A. H., 2002. Impact of suboxia on sinking particulate organic carbon: Enhanced carbon flux and preferential degradation of amino acids via denitrification. Geochimica et Cosmochimica Acta 66:457-465.

Verney, R., 2006. Processus de contrôle de la dynamique des sédiments cohésifs. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 330 pp.

Volkman, J. K., Jeffrey, S. W., Nichols, P. D., Rogers, G. I., et Garland, C. D., 1989. Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology 128:219–240.

Von Fischer, J. C., et Tieszen, L. L., 1995. Carbon isotope characterization of vegetation and soil organic matter in subtropical forests in Luquillo, Puerto Rico. Biotropica 27:138–148.

Vuorio, K., Meili, M., et Sarvala, J., 2006. Taxon-specific variation in the stable isotopic signatures ($\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$) of lake phytoplankton. Freshwater Biology 51:807-822.

Wakeham, S. G., Amann, R., Freeman, K. H., Hopmans, E. C., Jørgensen, B. B., Putnam, I. F., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J. S., Talbot, H. M., et Woebken, D., 2007. Microbial ecology of the stratified water column of the Black Sea as revealed by a comprehensive biomarker study. Organic Geochemistry 38:2070-2097.

Wakeham, S. G., et Canuel, E. A., 2006. Degradation and preservation of organic matter in marine sediments. The Handbook of Environmental Chemistry 2:295-321.

Wakeham, S. G., Lee, C., Hedges, J. I., Hernes, P. J., et Peterson, M. L., 1997. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. Geochimica et Cosmochimica Acta 61:5363-5369.

Wannigama, G. P., Volkman, J. K., Gillan, F. T., Nichols, P. D., et Johns, R. B., 1981. A comparison of lipid components of the fresh and dead leaves and pneumatophores of the mangrove Avicennia marina. Phytochemistry 20:659-666.

Waterson, E. J., 2005. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico. Thèse de doctorat, The Faculty of the School of Marine Science, The College of William and Mary in Virginia, 134 pp.

Waterson, E. J., et Canuel, E. A., 2008. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and $\delta^{13}C_{TOC}$ analyses. Organic Geochemistry 39:422-439.

Wentworth, C. K., et Williams, H., 1932. The classification and terminology of the pyroclastic rocks. Bulletin of the National Research Council 89:19-53.

Westrich, J. T., et Berner, R. A., 1984. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. Limnology and Oceanography 29:236–249.

Wheatcroft, R. A., et Borgeld, J. C., 2000. Oceanic flood deposits on the northern California shelf: large-scale distribution and small-scale physical properties. Continental Shelf Research 20:2163-2190.

White, D. C., Stair, J. O., et Ringelberg, D. B., 1996. Quantitative comparisons of in situ microbial biodiversity by signature biomarker analysis. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 17:185-196.

Williams, P. M., et Druffel, E. R. M., 1987. Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. Nature 330:246-248.

Witte, U., Aberle, N., Sand, M., et Wenzhöfer, F., 2003. Rapid response of a deep-sea benthic community to POM enrichment: an in situ experimental study. Marine Ecology-Progress Series 251:27–36.

Yamashita, Y., et Tanoue, E., 2003. Distribution and alteration of amino acids in bulk DOM along a transect from bay to oceanic waters. Marine Chemistry 82:145-160.

Zemb, O., Haegeman, B., Delgenes, J. P., Lebaron, P., et Godon, J. J., 2007. Safum: statistical analysis of SSCP fingerprints using PCA projections, dendrograms and diversity estimators. Molecular Ecology Notes 7:767-770.

Zoppini, A., Amalfitano, S., Fazi, S., et Puddu, A., 2010. Dynamics of a benthic microbial community in a riverine environment subject to hydrological fluctuations (Mulargia River, Italy). Hydrobiologia 657:37-51.

Annexes

Annexes

Annexe 1. Publication

Biogeosciences, 8, 3107–3125, 2011
www.biogeosciences.net/8/3107/2011/
doi:10.5194/bg-8-3107-2011
© Author(s) 2011. CC Attribution 3.0 License.

Biogeosciences

Distribution and lability of land-derived organic matter in the surface sediments of the Rhône prodelta and the adjacent shelf (Mediterranean Sea, France): a multi proxy study

S. Bourgeois[1,2], A. M. Pruski[1,2], M.-Y. Sun[3], R. Buscail[4], F. Lantoine[1,2], P. Kerhervé[4], G. Vétion[1,2], B. Rivière[1,2], and F. Charles[1,2]

[1]UPMC Univ Paris 06, FRE 3350, LECOB, Observatoire Océanologique, 66650, Banyuls/Mer, France
[2]CNRS, FRE 3350, LECOB, Observatoire Océanologique, 66650, Banyuls/Mer, France
[3]Department of Marine Sciences, University of Georgia, Athens, GA 30602-3636, USA
[4]Centre de Formation et de Recherche sur les Environnements Méditerranéens (CEFREM), UMR 5110-CNRS-Université de Perpignan, 66860 Perpignan, France

Received: 10 February 2011 – Published in Biogeosciences Discuss.: 29 March 2011
Revised: 31 July 2011 – Accepted: 17 October 2011 – Published: 2 November 2011

Abstract. The Gulf of Lions is a river-dominated ocean margin that receives high loads of nutrients and particulate matter from the Rhône River but most particulate materials settle rapidly on the nearshore seafloor. One question is raised on the fate of these large quantities of organic carbon delivered by the river to the coastal marine environment. Surface sediments (0–0.5 cm) were collected in the Rhône prodelta and its adjacent shelf during a period of low river discharge (April 2007, 16 stations). The sources, distribution and lability of sedimentary organic matter were examined using bulk (organic carbon, total nitrogen, stable carbon isotope ratios, and grain size) and molecular-level (pigments, amino acids, fatty acids, and $\delta^{13}C$ of individual fatty acids) analyses. Our results confirmed previous observations of a southwestward Rhodanian imprint in the nearshore sediments, with 97 % of terrigenous inputs of organic matter near the river mouth. Isotopic values of bulk organic carbon, as well as fatty acid biomarkers and compound-specific $\delta^{13}C$ signatures of most fatty acids clearly indicate that the Rhône inputs consist of a mixture of organic matter (OM) from different origins with a strong contribution from terrestrial sources (soil and plant debris), and a smaller input from freshwater microalgae, mostly diatoms. The influence of the Rhône River was prominent within the first ten kilometers, but may still be observed on the outer shelf (~21 km) as indicated by the occurrence of long chain fatty acids, which are derived from vascular plants, and their $\delta^{13}C$ signatures. In the proximal prodelta, bacteria-specific fatty acids were abundant (1.65 mg g^{-1} OC at the mouth site) and were relatively depleted in $\delta^{13}C$ confirming that bacteria mostly utilize land-derived OM. In the shelf area, the inputs of marine OM and its predominant utilization by the bacteria was confirmed, but the coupling between the pelagic and the benthic compartments appeared limited at this period of the year.

Overall, degradation indexes based on amino acids (Dauwe's degradation index) and pigments (ratio of intact chlorophyll-*a* to the sum of chlorophyll-*a* + phaeopigment-*a*), as well as isotopic enrichment of source-specific fatty acids reveal an offshore gradient of OM decay reflecting the rapid deposition of the terrestrial material in the prodelta, the low mixing with OM deriving from marine sources and the efficient degradation of the OM. The OM delivered by the Rhône is relatively labile based on the intermediary value of Dauwe's degradation index, the high proportion of bioavailable nitrogen and the occurrence of polyunsaturated fatty acids. Deltaic sediments off the Rhône River should thus be of sufficiently high nutritional quality to sustain dense macrofaunal communities.

Correspondence to: A. M. Pruski (audrey.pruski@obs-banyuls.fr)

1 Introduction

River-dominated ocean margins (McKee et al., 2004) have received broad attention over the last decades from oceanographers because of their importance in transporting high loads of sediment and particulate organic matter from rivers to marine environments. Benthic boundary layer and seabed of coastal regions impacted by major rivers are very active

zones of biogeochemical transformations (Aller, 1998) and form the most remarkable repository of sediments and organic matter (OM) on Earth (Hedges and Keil, 1995). Within this general framework, one of the goals of the French program CHACCRA (Climate and Human-induced Alterations in Carbon Cycling at the River-seA connection) was to characterize the processes that govern the cycling and fate of organic particles in the superficial sediment of the Mediterranean coastal margin dominated by the Rhône River.

The Rhône River (France) transports annually 1.2 to 19.4×10^6 T of suspended matter to the adjacent continental shelf of the Gulf of Lions in the north-western Mediterranean Sea (Pont et al., 2002) and has been estimated to account for $19 \pm 6 \times 10^4$ T OC yr^{-1} of the total input (Sempéré et al., 2000). Most of this matter accumulates rapidly in the delta front area where deposition dynamics are reinforced by flocculation processes (Aloisi et al., 1982). This results in maximum sediment accumulation rates ranging from several tens of centimetres per year (30–50 cm yr^{-1}) in the immediate vicinity of the river mouth to only a few millimetres offshore (Charmasson et al., 1998; Radakovitch et al., 1999) raising the question of the fate of this organic carbon (OC) and bio-relevant materials delivered to the benthic boundary layer and seabed. If quantity is a crucial parameter for the carbon budget, then organic matter quality (as defined by its composition) is relevant to estimating the efficiency of biogeochemical transformation kinetics and nutritional relevance of the organic matter available for benthic organisms (Mayer et al., 1995). Natural organic matter is made of simple monomers and/or biopolymers such as proteins, carbohydrates and lipids, which are rapidly mineralized. This labile pool of organic matter rarely exceeds 20 % of the total organic matter (Hedges et al., 2000; Ingalls et al., 2004), and represents the fraction that may undergo early diagenesis in coastal marine sediments.

The large amounts of terrigenous compounds deposited in deltaic systems are generally considered as refractory to decomposition due to the presence of lignin structures (De Leeuw and Largeau, 1993; in Sanchez-Garcia et al., 2009; for review see: Wakeham and Canuel, 2006). However, recent findings have questioned this paradigm. Several studies demonstrated that river suspended particulate matter is less degraded than coastal sediments (Unger et al., 2005a, b; Gaye et al., 2009; Ingalls et al., 2003) and is highly sensitive to microbial remineralization (Mayer et al., 2008). The lability of the Rhône inputs has been previously discussed with regard to the linkage with benthic community structure and intensity of bacterial remineralization in the sediments (Hermand et al., 2008; Lansard et al., 2008; Goineau et al., 2011; Rosenberg et al., 2003). The distribution and lability of OM sources in the Rhône prodelta and its adjacent shelf were inferred in these earlier studies from bulk biochemical descriptors (lipids, proteins and carbohydrates) and global geochemical composition (C/N ratios and stable isotopes) (Alliot et al., 2003; Tesi et al., 2007, and references above). These proxies are difficult to interpret when sediments contain a mixture of different sources of OM at different stages of decomposition as is the case in coastal environments (Kim et al., 2006). Molecular-level proxies, such as amino and fatty acids, may shed light on sources, quality and degradation state of sedimentary OM when C/N ratios and stable isotopes are equivocal. Fatty acids (FA) in particular can be valuable tools for identifying OM origin when multiple sources are involved (Canuel, 2001) because the pathways leading to double bond insertion vary between plants and organisms. Moreover, the carbon isotopic composition of individual FAs is another tool for identification of the sources (Canuel et al., 1997; Dai and Sun, 2007).

The nutritional quality of sedimentary OM, which may be defined as the capability to fulfill the nutritional needs of benthic organisms, can also be studied using molecular analyses. First, OM digestibility may be assessed using the bio-mimetic approach of Mayer et al. (1995) which permits quantification of the digestibility of the proteinaceous fraction (Grémare et al., 2003). Secondly, food must provide sufficient amounts of essential macro and micronutrients because heterotrophic organisms cannot synthesize *de novo* some of these components. Detailed knowledge of the biochemical composition of sedimentary OM, in particular the amino acid and fatty acid profiles, may indicate potential nutritional deficiencies (Phillips, 1984). It should also be taken into account that nutritional quality may evolve, since compositional changes also occur during early diagenesis (Niggemann and Schubert, 2006). The amino acid-based index of degradation proposed by Dauwe and Middelburg (1998) enable to quantify these changes and allow to scale the state of OM decomposition (Dauwe et al., 1999).

In our study, a range of molecular-level proxies were combined to assess the origin and quality of sedimentary OM in the surface deposits of the Rhône prodelta and adjacent shelf. This allows for an accurate picture of the distribution of terrestrial versus marine OM with a focus on the lability of these different sources of OM.

2 Material and methods

2.1 Study area

The Gulf of Lions, located on the northern part of the western Mediterranean Sea, is a wave-dominated continental shelf strongly impacted by the Rhône River (Raimbault and Durrieu de Madron, 2003). This major river enters the sea 812 km from its alpine source and drains a total catchment area of 97 800 km^2 (Pont et al., 2002). With a mean annual discharge of 1700 m^3 s^{-1}, the Rhône represents the major freshwater and organic carbon input to the Mediterranean Sea (Pont, 1997; Sempéré et al., 2000). The dispersal system of the Rhône River in the micro-tidal Mediterranean Sea is characteristic of relatively low-energy margins with

prograding deltas (McKee et al., 2004). Material sedimented in the immediate vicinity of the river mouth forms a muddy sand bar; the fine-grain prodelta sediments cover an area of 50 km^2 (Lansard et al., 2009) of the inner shelf as a result of sediment remobilisation and displacement by waves and currents (Marion et al., 2010). On the outer shelf, the finest particles are dispersed by the flood river plumes which are deviated by the prevailing wind regime and the Liguro-Provençal Current to the southwest and onshore (Arnau et al., 2004). In the Rhône system, autochthonous primary production is limited in the immediate vicinity of the river mouth and on the inner part of the shelf by turbidity and density gradients between fresh and marine waters (Naudin et al., 2001; Pujo-Pay et al., 2006).

2.2 Sample collection

Sediment cores were collected in the prodelta and the adjacent shelf during a period of low river discharge (698 m^3 s^{-1}). The highest peak of water discharge before sampling occurred at the beginning of March (3–9) when daily flow rates exceeded 2800 m^3 s^{-1}. Sixteen stations were sampled between 19 and 30 April 2007 at depths from 25 to 98 m (Table 1 and Fig. 1). The stations were divided into two subregions: the prodelta area (A, B, K′, L) and the shelf area (C, D, E, F, G, H, I, J, N, O, M, R2). Stations A, B, N, C, D, E and F are distributed along a south west (SW) longitudinal transect corresponding to the preferential direction of the Rhône River plume (Millot, 1990). The stations J (marine reference site) and R2 were located outside the influence of the Rhône River (Fig. 1).

Sediment cores (9.5 cm diameter, 60 cm height) were collected with a multicorer MUC 8/100 (Oktopus GmbH, Germany). Laboratory analyses were done on three cores from each station except for stable carbon isotopes which were measured on one core. The first layer of sediment (0–0.5 cm) of each core was homogenized and conditioned onboard. At all stations, an aliquot was immediately frozen at −20 °C for bulk (OC, total nitrogen, stable carbon isotopes, grain size) and pigment analyses. Stations distributed along the south west longitudinal transect and the marine reference site (i.e. station J) were subjected to a more detailed description of the biochemical characteristics. To determine amino acids, fatty acids and compound-specific stable isotopes, a second subsample was rapidly desalted (Pusceddu et al., 2005) before storage at −20 °C. Except for grain size and pigment, sediments were freeze-dried prior to analyses.

Suspended particulate matter was also collected in the Rhône River in March 2007. The sampling station was located at Arles (about 48 km from the mouth). The particulate matter was recovered from forty liters of water by centrifugation and then freeze-dried. This material was subjected to the same analyses as the surface sediments from the south west longitudinal transect.

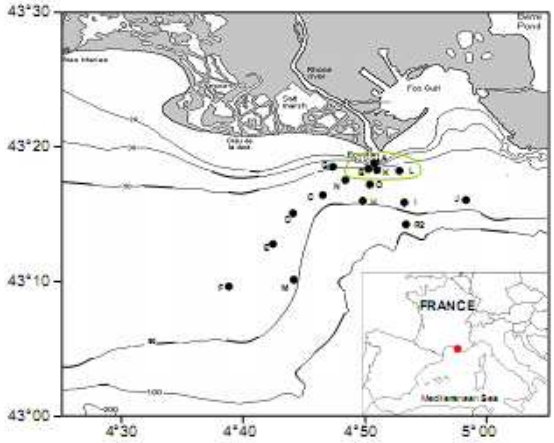


Fig. 1. Map of the Rhône River delta including the locations of sampling stations (April 2007). The green line defines the prodelta area of this study.

2.3 Bulk analyses

Sediment granulometry was measured using a Malvern® Mastersizer 2000 laser microgranulometer. Grain size is given as the $d(0.5)$, which corresponds to the median of the size distribution based on the equivalent spherical volume diameters.

Total nitrogen and organic carbon concentrations (TN and OC, respectively) were analysed with an automatic CN-analyzer LECO 2000 after acidification with 2M HCl (overnight, at 50 °C) to remove carbonates prior to the analyses of organic carbon (Cauwet et al., 1990). Precision for OC and TN measurements are <2 %.

Stable carbon isotopes were measured on samples treated with HCl (2M) to remove carbonate and then, subsequently rinsed with cold deionized water to remove chloride before freeze-drying (Schubert and Nielsen, 2000). An elemental analyzer (EA 3000 Eurovector) coupled with an Isotopic Ratio Mass Spectrometer (IR/MS, GVI Isoprime) was used. Isotopic results are given in the conventional δ notation:

$$\delta^{13}C = \left[\left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}}\right) - 1\right] \cdot 1000$$

where R refers to $^{13}C/^{12}C$ ratio of the sample and the reference gas. Isotopic data are based on the international Vienna Pee Dee Belemnite (PDB) standard. The standard deviation for replicates of internal standards was better than ±0.2 ‰ for carbon isotopic ratios. Stable carbon isotope data has been reported in Cathalot et al. (2011).

Table 1. Suspended organic matter (SOM) of the Rhône River and surface sediment properties of stations sampled between 19 and 30 April 2007. Distance refers to the distance from the Rhône River mouth (km). $d(0.5)$ corresponds to the median size distribution of sediment; OC for organic carbon; TN for total nitrogen; $\delta^{13}C_{OC}$ for stable organic carbon isotopic ratio; Chl-*a* for chlorophyll-*a*; Chl-*b* for chlorophyll-*b*; Phaeo-*a* for phaeopigment-*a*; PRI for pigment ratio index. Means ± standard deviation ($n = 3$). * $\delta^{13}C_{OC}$ values are published in Cathalot et al. (2011).

	Station	Lat. (° N)	Long. (° E)	Depth (m)	Distance (km)	$d(0.5)$ (µm)	Sand (%)	OC (% DW)	TN (% DW)	C/N ratio	$\delta^{13}C_{OC}$*	Chl-*a* (µg g^{-1} DW)	Chl-*b* (µg g^{-1} DW)	Phaeo-*a* (µg g^{-1} DW)	PRI (%)
SOM															
	Arles	43°40′23	4°37′20	–	~48	–	–	1.92	0.220	10.18	−27.46	7.53	1.11	11.09	40.44
Sediment															
Prodelta area	A	43°18′32	4°51′09	25	1.9	37.40 ± 3.05	34.75	1.83 ± 0.18	0.166 ± 0.004	12.90 ± 1.42	−27.18	9.78 ± 0.82	1.38 ± 0.06	20.51 ± 1.49	32.26 ± 0.52
	B	43°18′15	4°50′35	56	3.0	14.83 ± 0.55	11.88	1.53 ± 0.08	0.147 ± 0.003	12.10 ± 0.45	−26.61	4.99 ± 0.49	0.51 ± 0.06	21.76 ± 1.24	18.62 ± 0.88
	K′	43°18′075	4°51′467	62	3.3	17.49 ± 1.45	14.86	1.79 ± 0.22	0.155 ± 0.016	13.46 ± 0.46	−26.41	3.70 ± 0.46	0.37 ± 0.04	17.23 ± 0.97	17.63 ± 0.97
	L	43°18′281	4°52′795	62	4.0	13.56 ± 0.79	7.72	1.29 ± 0.23	0.131 ± 0.013	11.44 ± 1.61	−26.33	3.54 ± 0.97	0.32 ± 0.08	18.41 ± 4.00	16.00 ± 0.70
Shelf area	C	43°16′405	4°46′632	76	8.6	11.38 ± 1.12	5.57	1.20 ± 0.05	0.109 ± 0.004	12.78 ± 0.63	−25.38	1.64 ± 0.12	0.06 ± 0.05	12.19 ± 1.19	11.90 ± 0.48
	D	43°14′979	4°43′680	74	13.0	10.45 ± 0.22	5.10	1.02 ± 0.03	0.106 ± 0.001	11.23 ± 0.38	−24.77	1.56 ± 0.29	n.d.	13.76 ± 2.83	10.21 ± 0.43
	E	43°13′302	4°41′974	75	17.0	9.43 ± 0.15	3.71	1.10 ± 0.07	0.103 ± 0.002	12.38 ± 1.02	−24.48	1.51 ± 0.06	n.d.	13.41 ± 0.71	10.11 ± 0.13
	F	43° 10′01	4°38′98	78	21.6	9.15 ± 0.94	4.49	1.06 ± 0.05	0.098 ± 0.002	12.61 ± 0.87	−24.19	1.66 ± 0.13	n.d.	14.03 ± 1.14	10.60 ± 0.49
	G	43°18′566	4°47′267	48	5.2	17.38 ± 1.04	13.89	1.42 ± 0.07	0.118 ± 0.005	14.07 ± 0.26	−25.92	2.66 ± 0.12	0.15 ± 0.01	14.91 ± 0.17	15.14 ± 0.53
	H	43°15′967	4°49′203	85	7.5	9.99 ± 0.42	3.66	1.25 ± 0.07	0.098 ± 0.006	14.89 ± 0.63	−25.55	1.27 ± 0.16	n.d.	11.58 ± 1.56	9.89 ± 0.30
	I	43°16′050	4°52′943	89	7.7	10.70 ± 0.52	5.27	1.14 ± 0.09	0.100 ± 0.001	13.29 ± 1.10	−25.14	1.15 ± 0.02	n.d.	11.32 ± 0.75	9.26 ± 0.66
	J	43° 16′11	4°58′11	86	12.1	11.59 ± 0.31	4.07	1.11 ± 0.10	0.097 ± 0.007	13.27 ± 1.08	−24.34	0.81 ± 0.09	n.d.	9.41 ± 0.58	7.90 ± 0.48
	M	43°10′042	4°43′980	91	20.3	9.89 ± 1.53	4.77	0.88 ± 0.05	0.091 ± 0.004	11.31 ± 0.80	−24.24	1.72 ± 0.31	n.d.	16.05 ± 1.17	9.64 ± 1.24
	N	43°17′688	4°47′963	67	5.5	14.01 ± 2.42	9.84	1.19 ± 0.21	0.103 ± 0.002	13.46 ± 2.11	−25.94	2.57 ± 0.60	0.18 ± 0.13	14.31 ± 0.18	15.13 ± 2.95
	O	43°17′606	4°50′170	79	5.2	11.06 ± 0.76	5.10	1.28 ± 0.10	0.095 ± 0.002	15.63 ± 1.40	−25.65	1.82 ± 0.03	0.01 ± 0.02	13.96 ± 0.89	11.54 ± 0.60
	R2	43°14′465	4°52′921	98	10.3	9.55 ± 0.98	3.24	0.84 ± 0.18	0.085 ± 0.004	11.58 ± 2.28	−24.60	0.71 ± 0.13	n.d.	9.76 ± 1.36	6.78 ± 0.29

n.d.: under the limit of detection

2.4 Pigment analysis

Extractions were performed in triplicate on each sediment sample. Sediments were rapidly thawed and ~100 mg were extracted overnight in 5 ml of acetone at 5 °C in the dark. Adjustment was made for sediment water content to obtain a final acetone concentration of 90 %. The fluorescence of the sediment extracts was measured on a LS 55 spectrofluorimeter (Perkin Elmer Inc., USA) according to the method developed by Neveux and Lantoine (1993) that allows the quantification of 4 pigments in sediments: chlorophylls-*a*, -*b*, and -*c*, and phaeopigments. The term "phaeopigments" refers to phaeophytin, phaeophorbide, and could also include some pyrophaeophytin, pyrophaeophorbide and even steryl chlorin esters since these compounds exhibit similar spectral bands that prevent their discrimination through spectral resolution. Concentrations were converted in $\mu g\, g^{-1}$ DW using water contents.

2.5 Total hydrolysable and enzymatically hydrolysable amino acids

Total hydrolysable amino acids (THAA) were extracted by acid hydrolysis and enzymatically hydrolysable amino acids (EHAA) following the biomimetic approach proposed by Mayer et al. (1995). THAA and EHAA hydrolysates were analysed as isoindole derivatives following reaction with an orthophtaldialdehyde solution and the fluorescent derivatives obtained were separated by reverse-phase high-performance liquid chromatography (HPLC, Gynkotek-Dionex system) using non-linear gradient of methanol-acetate buffer, and detected by fluorescence at 450 nm using an excitation wavelength of 335 nm. The identification was based on retention times within a C18 HPLC column (Lindroth and Mopper, 1979) and the concentration of identified amino acids were calculated on the basis of individual calibration curves obtained for a mixture of 21 amino acids from the amino acid standard solution AA-S-18 (Sigma-Aldrich) to which 6 amino acids were added (asparagine, β-alanine, glutamine, taurine, ornithine, β-glutamic acid). The molar concentrations of 15 amino acids were converted as weight per gram of dried sediment ($mg\, g^{-1}$ DW) for unit homogeneity with the other biochemical proxies. Tryptophan and cysteine are not quantified by this method; the former is destroyed during the hydrolysis step and the latter produces derivatives with minimal fluorescence. Moreover, aspartic acid and glutamic acid peaks include the contribution of the corresponding deaminated amino acids, glutamine and asparagine, a typical artefact of the method.

2.6 Fatty acid analysis

Fatty acid analyses were extracted by direct transesterification as previously described in Nahon et al. (2010). Approximately 1.5 g of dried sediments were allowed to react with a solution of methanol, sulfuric acid and chloroform (1.7:0.3:2, v/v/v) in the presence of an antioxidant (buthylhydroxytoluene, Christie, 2003). This procedure enables in one single step to extract the lipid and release the fatty acids that will be transformed in the corresponding methyl esters (FAMEs). An internal standard (nonadecanoic acid) was added to the extraction vials to account for potential loss or errors during the extraction procedure. The organic phase containing the FAMEs was recovered by three successive rinses and an aliquot of this phase was evaporated to dryness in a rotary evaporator (Savant Speed Vac system) at room temperature. FAMEs were redissolved in hexane prior to analysis by gas chromatography with mass spectrometry detection according to conditions described in Nahon et al. (2010). The instrument was a Varian 3900 coupled to a Saturn 2100T ion trap detector. Fatty acids as methyl esters were separated on a fuse silica capillary factor four VF-23ms column (30 m × 0.25 mm ID, 0.25 µm thickness) from Varian. FAMEs in samples were identified by comparison of retention times and mass spectra with authentic commercial standards: Qualmix Fish Synthetic (Ladoran Fine Chemicals, INTERCHIM, France), Supelco 37, PUFA no. 1 and no. 3 (SUPELCO, France). Qualitatively, the contribution of each individual fatty acid was determined on the basis of the reconstructed integrated chromatogram and expressed as the percentage of the specific compound area to the total peak area (% of total fatty acids). Using a standard containing known amounts of FAMEs (Supelco 37), calibration curves were generated for 37 individual FAMEs by plotting the surface area of the quantifying ion as a function of FAME concentration. Fatty acid concentrations in the sediments were calculated using these calibration curves, corrected with the internal standard and expressed as weight per dry weight ($mg\, g^{-1}$ DW).

2.7 Compound specific stable isotope analysis

Stable carbon isotopic compositions of individual fatty acids were determined using a GC-C-IRMS system (Agilent 6890 gas chromatograph/on-line combustion/Thermo DELTA plus V isotope ratio mass spectrometer). FAMEs were separated with a 30 m × 0.25 mm i.d. column (DB-5, J&W Scientific) and then combusted to CO_2 over CuO/Pt wires at 850 °C. The $\delta^{13}C$ values of individual compounds were calculated based on working reference gas (UHP CO_2 for $\delta^{13}C$), which was calibrated to international reference materials PDB for $\delta^{13}C$ using NIST (National Institute for Standards and Technology) reference materials (measured on Finnigan MAT 252 IRMS) and University of Indiana *n*-alkane reference mixtures (measured on Thermo Delta plus V GC/IRMS). The relative standard deviation of IRMS was less than ±0.5 ‰ for two internal standard measurements ($n = 38$). The $\delta^{13}C$ values of fatty acids were calculated by correcting for the extra carbon atom (its isotopic composition being measured on Finnigan MAT 252 IRMS) in the FAMEs added during extraction/methylation.

2.8 Data treatment

A two end-member model of $^{13}C_{OC}$ signatures has been used to estimate the fraction of terrigenous organic carbon (Gordon and Goñi, 2003) with the following assumption: OC is composed exclusively of terrestrial OM delivered by the Rhône River ($\delta^{13}C_{OC}$ of Rhodanian suspended organic matter (SOM) = −27.4 ‰, mean of a monthly survey from 2006 to 2008, Kerhervé unpublished results) and marine OM ($\delta^{13}C_{OC} = -20.1$ ‰, Harmelin-Vivien et al., 2008).

The percentages of OC contained in THAA, EHAA and fatty acids were inferred from individual compound concentrations and number of carbon atoms in each compound. The percentages of N in the form of protein amino acids (THAA-N%) and bioavailable amino acids (EHAA-N%) were determined in the same way.

The amino acid degradation index (DI) proposed by Dauwe and Middelburg (1998) and revised in Dauwe et al. (1999) was calculated for our THAA data set. The calculation of the DI is based on the results of a PCA analysis performed on a suite of samples of varying degradation state from OM sources to sediments. The first axis of the PCA reflects OM degradation; the DI of a sample is defined as its value on the first axis of the PCA, which is the sum of the contributions of each amino acid (in molar %), standardized within the reference data set and weighted by the respective factor coefficient.

$$DI = \sum_i \left[\frac{var_i - AVG var_i}{STD var_i} \right] \cdot fac.coef_i$$

In the equation, var_i is the molar percentage of amino acid i in a given data set, while AVG var_i, STD var_i and $fac.coef_i$ are given by Dauwe et al. (1999) and correspond to the mean, standard deviation and PCA-derived loading of amino acid i.

Positive DI values are indicative of fresh material such as phytoplankton (+1.5) and negative values suggest that the OM has undergone degradation (−2.2 for highly degraded; Dauwe and Middelburg, 1998). The DI is considered as a robust parameter because it is based on a large number of individual measurements (Meckler et al., 2004) and allows comparing directly and quantitatively samples from different sources and regions (Dittmar et al., 2001).

Caution should be applied when comparing our DI values with data from the literature since we did not include methionine in the calculation of the DI. This has little influence on DI values as they remain unchanged when methionine molar percentages equivalent to those reported in Dauwe et al. (1999) were used with our data. A methionine molar percentage fixed at 0 % would subtract 0.16 from the values reported in the present paper.

All correlation analyses performed in this study use Pearson's correlation coefficients. p-values below 0.05 are considered statistically significant. A Principal Component Analysis (PCA) was performed to test the potential linkage between the origin and the lability of the sedimentary OM. All the statistical procedures were done using either R or PAST software packages (Hammer et al., 2001).

3 Results

3.1 Sediment bulk properties

3.1.1 Grain size

Average grain size (Table 1) was positively correlated with distance from the river mouth ($p < 0.0001$, 16 stations, $n = 48$). Fine to very-fine muddy material (silt and clay, <63 μm) was dominant in the surface sediments and accounted for between 65 % and 97 %, with the highest percentages in the outermost sites. The proportion of sands (>63 μm) was high in nearshore sediments (~35 % at station A) and decreased significantly with the distance to the river mouth ($p < 0.001$, 16 stations, $n = 48$) (Table 1). Stations located close to Rhône River mouth (A, B, G and K′) were characterized by the presence of a coarser fraction (>250 μm) that represented 2 to 6 % of the matrix (data not shown).

3.1.2 Elemental and isotopic composition of the organic matter

Organic carbon and nitrogen contents, C/N ratios and stable carbon isotope ratios are given in Table 1. Sediment organic carbon (OC) contents ranged from 0.84 ± 0.18 % to 1.83 ± 0.18 % DW at stations R2 and A, respectively. Total nitrogen (TN) contents ranged from 0.085 ± 0.004 % (station R2) to 0.166 ± 0.004 % DW (station A). Stations distributed in the prodelta and adjacent shelf showed a general trend for decreasing OC and TN contents with the distance from the river mouth ($p < 0.0001$ in both cases, 16 stations, $n = 48$). Rhodanian SOM was characterized by OC and NT contents of 1.92 and 0.220 % DW.

C/N atomic ratios ranged from 11.2 ± 0.4 to 15.6 ± 1.4. This ratio was also correlated with the distance from the river mouth ($p < 0.0001$, 16 stations, $n = 48$), but not with depth ($p = 0.7252$, 16 stations, $n = 48$). Values above 13 were characteristic of sediments located within the first ten km (A, K′, G, N, O, H and I). In the offshore area, C/N ratios were higher at stations E and F, than at the deepest stations M and R2.

$\delta^{13}C_{OC}$ values of surface sediments ranged from −27.18 ‰ nearby the inlet of the Rhône River to −24.19 ‰ 21.6 km offshore (Table 1). $\delta^{13}C_{OC}$ value of Rhodanian SOM was −27.46 ‰. $\delta^{13}C_{OC}$ values significantly decreased with distance from the river mouth ($p < 0.0002$, 16 stations) and were correlated to the OC content ($p < 0.0002$, 16 stations).

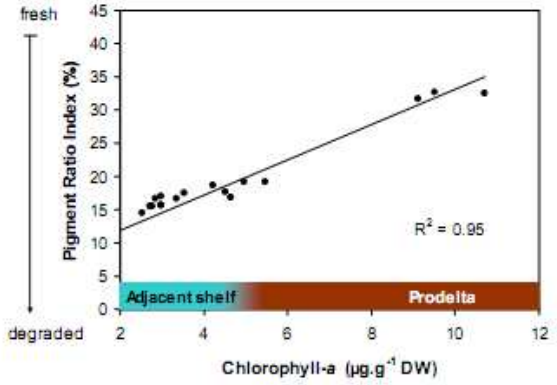


Fig. 2. Correlation between Pigment Ratio Index values (PRI %) and chlorophyll-*a* concentration in surface sediments off the Rhône River mouth (16 stations, 48 cores).

3.2 Pigment concentration and composition

Chlorophyll-*a* in the study area showed a maximum near the shore ($9.78 \pm 0.82\,\mu g\,g^{-1}$ DW) and generally decreased seawards ($p < 0.0001$, 16 stations, $n = 48$, Table 1). Offshore, concentrations in the stations under the Rhône influence remained twice as high as at the marine reference site (J), with values of 1.66 ± 0.13 and $0.81 \pm 0.09\,\mu g\,g^{-1}$ DW for stations F and J, respectively.

Phaeopigments predominated over chlorophyll-*a*. The proportion of chlorophyll-*a* to the sum of chlorophyll-*a* and phaeopigments was used as a proxy of phytodetritus degradation (Pigment Ratio Index: PRI). This proxy was negatively correlated with distance from the mouth and water depth ($p < 0.0001$ in both cases, 16 stations, $n = 48$); values found in the Rhône River and at the mouth indicate that approximately 60 and 68 % of the pigments were degraded, respectively (Table 1). Values decreased along the transect and more than 90 % of chlorophyll-*a* was degraded 9 km offshore. This trend was more pronounced on either side of the transect. Overall, the PRI was positively correlated with the chlorophyll-*a* content ($R^2 = 0.95$, $p < 0.0001$, 16 stations, $n = 48$, Fig. 2).

Chlorophyll-*b*, an accessory pigment present in all Chlorophytes (Jeffrey, 1976), was only detected in sediments from stations located in the prodelta area and in the river SOM (Table 1).

3.3 THAA and EHAA composition

Total hydrolysable amino acid (THAA) concentrations in the sediments ranged from 2.23 ± 0.06 (station F) to 3.77 ± 0.30 (station A) mg g^{-1} DW and decreased gradually to the southwest with distance from the mouth ($p < 0.0001$, 7 stations, $n = 20$) (Table 2). When normalized per gram of organic carbon, THAA values (mg g^{-1} OC) were no longer correlated with the distance from the mouth ($p > 0.05$, data not shown). Sediments from the furthermost stations contained approximately 1.7 times less THAA than at the mouth, and comparable amounts to the marine reference site (J). The percentage of carbon contained in THAA made up 8.6 to 10.7 % of the total organic carbon. THAA accounted for a large fraction of the N pool with minimal and maximal values recorded at stations B (32.2 %) and N (41.4 %), respectively (Table 2).

The acidic amino acids were predominant over the studied area. Aspartic acid (16.8–22.3 mole%) prevailed over glutamic acid (11.1–12.0 mole%). Two hydrophobic amino acids, glycine and alanine, were also abundant and accounted on average for 15.5 and 10.5 mole% of the amino acids respectively. Their contributions to the THAA pool were very consistent among stations with coefficients of variation lower than 4 %. Serine, threonine, valine and leucine accounted for between 5 and 10 mole% of the THAA pool, whereas taurine, tyrosine, phenylalanine, isoleucine and the basic amino acids (histidine, arginine, lysine) never exceeded 4 mole% of the amino acids (Table 2).

Degradation index values tended to decrease from the mouth to stations located offshore (Fig. 3) with values of 0.096 ± 0.163 and -0.434 ± 0.235 at stations A and F, respectively ($p = 0.0004$, 7 stations, $n = 20$; Table 2). DI values were positively correlated with OC, TN, pigments and PRI ($p < 0.05$ in all cases, 7 stations, $n = 20$).

Enzymatically hydrolysable amino acids (EHAA) in the surface sediments ranged from 0.53 ± 0.06 mg g^{-1} DW at the marine reference to 1.17 ± 0.19 mg g^{-1} DW at the mouth (Table 2). They decreased rapidly along the SW transect in the prodelta area, and then remained fairly constant offshore. They made up from 2.5 % (station N) to 3.0 % (station D) of the OC pool, and 8.5 % (station B) to 9.8 % (station D) of the N pool. Globally, the bioavailable amino acids had a composition similar to THAA.

The EHAA/THAA ratio was fairly constant in the surface sediments (27.5 ± 1.76 to 28.9 ± 1.99 %) except at station N, where the ratio fell to 24.5 ± 2.67 % (Table 2). The ratio did not reveal any significant trend with distance from the coast or with water depth ($p > 0.05$ in both cases, 7 stations, $n = 20$).

3.4 Distribution of fatty acid biomarkers

Total fatty acid (FA) concentrations in the sediments ranged from $27.99\,\mu g\,g^{-1}$ DW for the marine reference to $160.03\,\mu g\,g^{-1}$ DW at the river mouth (i.e. station A) (Table 3). A clear decrease of FA concentrations with increasing distance from the river mouth was observed along the southwest transect ($y = 188.41 \cdot x^{-0.55}$, $R^2 = 0.90$, $p < 0.0004$, 7 stations, $n = 18$). In contrast to THAA, when normalized per gram of organic carbon, the southwestward decrease of FA was still evident with values falling from 8.74 to 3.75 mg g^{-1} OC ($y = 9.75 \cdot x^{-0.33}$, $R^2 = 0.84$, $p < 0.0001$, 7 stations,

Table 2. Total (THAA) and enzymatically amino acid (EHAA) concentrations, contribution of THAA and EHAA to total organic carbon (THAA-C% and EHAA-C%) and total nitrogen (THAA-N% and EHAA-N%), EHAA/THAA ratio, amino acid composition as mole% and Degradation Index (DI) in the suspended matter from the Rhône River (Arles station), surface sediments along the southwestern longitudinal transect (A, B, N, C, D, E and F) and the marine reference site (J). Means ± standard deviation ($n = 3$). ASP = aspartic acid, GLU = glutamic acid, SER = serine, HIS = histidine, GLY = glycine, THR = threonine, ARG = arginine, TAU = taurine, ALA = alanine, TYR = tyrosine, VAL = valine, PHE = phenylalanine, ILEU = isoleucine, LEU = leucine, LYS = lysine.

	Station	Arles	A	B	N	C	D	E	F	J
	THAA (mg g^{-1} DW)	4.57	3.77 ± 0.30	3.14 ± 0.03	2.82 ± 0.35	2.38 ± 0.07	2.54 ± 0.09	2.34 ± 0.01	2.23 ± 0.06	2.25 ± 0.07
	THAA-C%	10.20	8.94 ± 0.49	9.66 ± 1.82	10.15 ± 0.51	8.49 ± 0.05	10.70 ± 0.24	8.92 ± 0.62	8.82 ± 0.49	8.60 ± 0.74
	THAA-N%	31.87	34.46 ± 3.63	32.17 ± 1.07	41.36 ± 4.37	32.92 ± 1.22	36.40 ± 1.64	34.81 ± 0.81	34.95 ± 1.83	35.32 ± 1.45
	EHAA (mg g^{-1} DW)	1.29	1.17 ± 0.19	0.86 ± 0.05	0.68 ± 0.02	0.69 ± 0.03	0.72 ± 0.04	0.65 ± 0.06	0.64 ± 0.03	0.53 ± 0.06
	EHAA-C%	2.94	2.56 ± 0.24	2.71 ± 0.51	2.53 ± 0.37	2.50 ± 0.21	3.04 ± 0.12	2.54 ± 0.12	2.60 ± 0.11	2.09 ± 0.37
	EHAA-N%	8.54	9.38 ± 0.59	8.50 ± 0.32	9.54 ± 0.12	9.10 ± 0.43	9.76 ± 0.42	9.07 ± 0.98	9.46 ± 0.67	8.00 ± 0.84
	EHAA/THAA	28.27	28.21 ± 1.07	27.49 ± 1.76	24.52 ± 2.67	28.91 ± 1.99	28.17 ± 1.85	27.71 ± 2.78	28.65 ± 0.87	23.74 ± 2.33
Monomeric composition of THAA (mole %)	ASP	14.44	16.83 ± 0.04	18.25 ± 0.10	19.34 ± 0.39	20.96 ± 0.65	21.56 ± 0.17	21.64 ± 0.07	22.31 ± 0.70	21.12 ± 0.40
	GLU	10.02	12.03 ± 0.56	11.76 ± 0.47	11.34 ± 0.19	11.47 ± 0.23	11.57 ± 0.10	11.66 ± 0.14	11.38 ± 0.26	11.06 ± 0.17
	SER	8.57	8.55 ± 0.03	8.83 ± 0.16	8.77 ± 0.09	8.96 ± 0.17	8.65 ± 0.27	8.52 ± 0.08	8.59 ± 0.33	7.95 ± 0.25
	HIS	1.23	1.23 ± 0.79	1.23 ± 0.65	1.80 ± 0.39	0.64 ± 0.74	0.99 ± 0.08	2.09 ± 0.40	1.47 ± 1.23	1.26 ± 0.46
	GLY	16.30	15.03 ± 0.51	15.59 ± 0.54	15.68 ± 0.38	15.91 ± 0.12	15.25 ± 0.26	15.58 ± 0.16	15.35 ± 0.37	15.53 ± 0.22
	THR	7.93	7.06 ± 0.06	6.96 ± 0.05	6.91 ± 0.05	6.55 ± 0.32	7.13 ± 0.07	7.36 ± 0.30	7.15 ± 0.37	7.30 ± 0.05
	ARG	3.75	2.80 ± 0.03	2.54 ± 0.14	2.47 ± 0.16	2.54 ± 0.17	2.61 ± 0.09	2.75 ± 0.09	3.00 ± 0.26	3.05 ± 0.10
	TAU	0.10	0.09 ± 0.00	0.14 ± 0.07	0.16 ± 0.03	0.19 ± 0.02	0.20 ± 0.08	0.23 ± 0.06	0.20 ± 0.08	0.22 ± 0.01
	ALA	12.83	10.97 ± 0.10	10.95 ± 0.19	10.80 ± 0.15	10.41 ± 0.15	10.58 ± 0.17	10.43 ± 0.21	10.06 ± 0.13	9.77 ± 0.12
	TYR	2.06	1.70 ± 0.13	1.06 ± 0.09	2.49 ± 0.52	2.30 ± 0.45	2.62 ± 0.09	1.31 ± 0.22	1.58 ± 0.16	1.45 ± 0.35
	VAL	5.04	6.08 ± 0.08	5.96 ± 0.11	5.22 ± 0.20	5.33 ± 0.14	5.13 ± 0.16	4.70 ± 0.19	4.98 ± 0.08	6.02 ± 0.03
	PHE	3.47	3.57 ± 0.07	3.54 ± 0.04	3.21 ± 0.12	3.06 ± 0.01	3.11 ± 0.10	2.96 ± 0.09	2.83 ± 0.07	3.09 ± 0.06
	ILEU	2.57	3.42 ± 0.06	3.13 ± 0.06	2.68 ± 0.14	2.80 ± 0.09	2.55 ± 0.08	2.37 ± 0.05	2.63 ± 0.11	3.18 ± 0.06
	LEU	6.57	6.89 ± 0.07	6.25 ± 0.16	5.61 ± 0.29	5.49 ± 0.10	5.34 ± 0.09	5.23 ± 0.15	5.24 ± 0.08	5.21 ± 0.06
	LYS	5.12	3.74 ± 0.17	3.81 ± 0.06	3.54 ± 0.28	3.38 ± 0.04	2.71 ± 0.16	3.17 ± 0.13	3.23 ± 0.04	3.80 ± 0.01
	DI	−0.27	0.10 ± 0.16	−0.17 ± 0.14	−0.04 ± 0.07	−0.33 ± 0.18	−0.33 ± 0.04	−0.38 ± 0.06	−0.44 ± 0.24	−0.39 ± 0.14

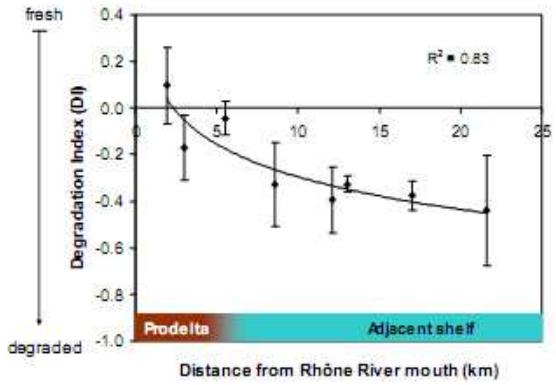


Fig. 3. Correlation between Degradation Index values (DI) and distance from the river mouth in the surface sediments (8 stations, 24 cores).

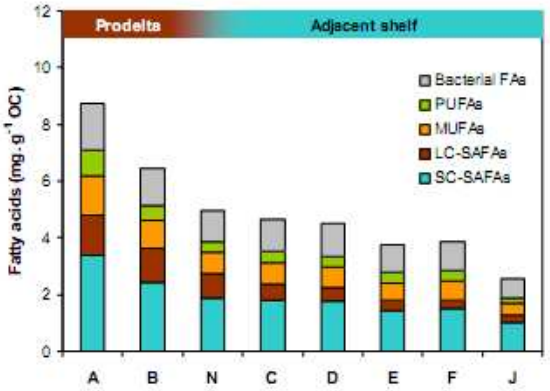


Fig. 4. Contribution of bacterial, polyunsaturated, monounsaturated, long chain saturated and short chain saturated fatty acids to the sedimentary organic matter (mg g^{-1} OC). Fatty acids were grouped as follows: Bacterial FAs = odd numbered saturated FAs; iso and anteiso FAs and vaccenic acid; PUFAs = C_{16} to C_{22} polyunsaturated FAs; MUFAs = 16:1ω7, 18:1ω9, 20:1ω9; SC-SAFAs ≤ C_{20} even numbered saturated FAs; LC-SAFAs > C_{20} even numbered saturated FAs.

$n = 18$) (Fig. 4). FA accounted for a small fraction of the organic carbon ranging from 0.17 to 0.63 % for stations A and J, respectively (data not shown).

Twenty eight individual fatty acids were identified, representing a wide range of OM inputs into the prodelta and

Table 3. Individual fatty acid composition (% area) and total FA concentrations in the suspended matter from the Rhône River (Arles station), surface sediments along the southwestern longitudinal transect (A, B, N, C, D, E and F) and at the marine reference site (J). Means ± standard deviation ($n = 3$). nd: not detected.

	Arles	A	B	N	C	D	E	F	J
Saturated FA									
10:0	nd	Trace	0.31 ± 0.13	0.41 ± 0.19	0.65 ± 0.03	0.47 ± 0.11	0.50 ± 0.13	0.28 ± 0.03	0.35 ± 0.04
12:0	0.98	1.50 ± 0.25	1.79 ± 0.02	1.78 ± 0.21	1.59 ± 0.06	1.59 ± 0.02	1.44 ± 0.03	1.50 ± 0.07	1.48 ± 0.09
14:0	3.31	5.12 ± 0.10	5.37 ± 0.00	6.11 ± 0.23	6.89 ± 0.04	7.52 ± 0.19	7.27 ± 0.06	7.86 ± 0.43	6.74 ± 0.24
16:0	22.38	21.69 ± 0.26	20.36 ± 0.60	20.76 ± 0.07	20.75 ± 0.06	21.33 ± 1.01	21.27 ± 0.05	21.62 ± 0.49	22.77 ± 0.94
18:0	7.21	6.72 ± 0.35	6.51 ± 0.01	5.86 ± 0.22	5.76 ± 0.10	6.04 ± 0.40	5.74 ± 0.16	5.55 ± 0.00	6.20 ± 0.46
20:0	3.13	3.66 ± 0.25	3.54 ± 0.08	3.23 ± 0.42	2.72 ± 0.02	2.39 ± 0.05	2.11 ± 0.02	1.90 ± 0.03	2.39 ± 0.14
21:0	0.49	0.67 ± 0.04	0.87 ± 0.14	0.78 ± 0.10	0.80 ± 0.08	1.13 ± 0.12	1.12 ± 0.23	1.00 ± 0.08	1.02 ± 0.10
22:0	4.84	6.10 ± 0.29	6.22 ± 0.13	5.21 ± 0.46	4.28 ± 0.04	3.56 ± 0.27	3.23 ± 0.10	2.69 ± 0.11	3.06 ± 0.21
23:0	1.41	1.10 ± 0.23	1.06 ± 0.12	1.17 ± 0.12	0.83 ± 0.06	nd	nd	nd	nd
24:0	5.39	4.63 ± 0.66	5.72 ± 0.05	5.36 ± 0.11	4.54 ± 0.28	3.91 ± 0.23	3.49 ± 0.09	2.74 ± 0.32	3.32 ± 0.32
26:0	3.40	1.95 ± 0.31	2.84 ± 0.19	2.93 ± 0.12	2.34 ± 0.10	1.86 ± 0.10	1.82 ± 0.10	1.51 ± 0.22	2.11 ± 0.43
28:0	2.77	1.70 ± 0.16	1.90 ± 0.17	1.68 ± 0.20	nd	nd	nd	nd	nd
% SAFA	55.32	54.89 ± 1.73	56.50 ± 0.13	55.27 ± 1.18	51.14 ± 0.48	49.81 ± 1.55	48.00 ± 0.28	46.65 ± 0.05	49.4 ± 2.5
Monounsaturated FA									
16:1ω7	8.14	9.35 ± 0.12	9.82 ± 0.30	10.47 ± 0.52	10.69 ± 0.05	11.32 ± 0.36	11.96 ± 0.36	11.66 ± 0.15	11.85 ± 0.34
18:1ω9 cis	7.12	6.10 ± 0.57	4.94 ± 0.08	4.60 ± 0.20	4.81 ± 0.50	4.56 ± 0.55	4.44 ± 0.03	5.79 ± 1.52	4.36 ± 0.09
20:1ω9	0.51	0.29 ± 0.03	0.19 ± 0.09	0.27 ± 0.04	0.24 ± 0.08	nd	nd	nd	nd
% MUFA	15.77	15.74 ± 0.46	14.95 ± 0.31	15.34 ± 0.49	15.75 ± 0.38	15.88 ± 0.76	16.40 ± 0.39	17.45 ± 1.37	16.21 ± 0.41
Polyunsaturated FA									
16:3ω4	0.15	0.64 ± 0.06	0.71 ± 0.04	0.72 ± 0.06	0.67 ± 0.07	0.61 ± 0.16	0.62 ± 0.03	0.56 ± 0.06	0.56 ± 0.05
18:2ω6 cis	2.43	2.91 ± 0.04	2.18 ± 0.02	1.89 ± 0.07	1.72 ± 0.00	1.62 ± 0.16	1.46 ± 0.15	1.43 ± 0.14	1.35 ± 0.08
18:3ω3	1.22	0.89 ± 0.03	0.70 ± 0.02	0.57 ± 0.11	0.36 ± 0.02	0.38 ± 0.01	0.31 ± 0.06	0.26 ± 0.00	nd
18:4ω3	nd	0.41 ± 0.07	0.34 ± 0.01	0.43 ± 0.05	0.42 ± 0.02	0.51 ± 0.11	0.51 ± 0.03	0.64 ± 0.01	nd
20:4ω6	0.36	1.05 ± 0.10	0.96 ± 0.13	1.11 ± 0.21	1.79 ± 0.38	1.78 ± 0.15	2.48 ± 0.40	2.78 ± 0.39	2.45 ± 0.57
20:5ω3	0.74	2.73 ± 1.11	1.79 ± 0.04	1.62 ± 0.02	2.05 ± 0.20	2.25 ± 0.39	2.83 ± 0.18	3.05 ± 0.28	1.95 ± 0.57
22:6ω3	1.07	1.84 ± 1.02	1.46 ± 0.09	1.22 ± 0.03	1.79 ± 0.06	1.39 ± 0.21	1.47 ± 0.10	1.46 ± 0.06	1.33 ± 0.23
%PUFA	4.91	10.47 ± 2.01	8.15 ± 0.03	7.56 ± 0.39	8.80 ± 5.10	8.54 ± 0.86	9.68 ± 0.79	10.18 ± 0.53	7.64 ± 1.35
Bacterial FA									
15:0	0.90	2.68 ± 0.21	3.18 ± 0.04	3.54 ± 0.06	3.46 ± 0.18	3.77 ± 0.24	3.59 ± 0.09	3.30 ± 0.28	3.26 ± 0.24
17:0	0.83	1.19 ± 0.02	1.37 ± 0.01	1.42 ± 0.06	1.44 ± 0.04	1.47 ± 0.13	1.51 ± 0.05	1.49 ± 0.02	1.64 ± 0.12
i-15:0	2.86	3.72 ± 0.33	3.78 ± 0.06	4.20 ± 0.17	4.58 ± 0.19	5.16 ± 0.18	5.29 ± 0.12	5.06 ± 0.19	5.46 ± 0.02
ai-15:0	2.72	4.37 ± 0.63	5.16 ± 0.17	5.93 ± 0.46	6.83 ± 0.29	7.19 ± 0.71	7.20 ± 0.22	6.57 ± 0.26	7.78 ± 0.33
ai-17:0	nd	0.64 ± 0.01	0.75 ± 0.06	0.83 ± 0.16	1.05 ± 0.11	1.51 ± 0.22	Trace	1.23 ± 0.11	nd
18:1ω7	7.12	6.28 ± 0.24	6.15 ± 0.40	5.90 ± 0.46	6.95 ± 0.41	7.17 ± 0.12	7.83 ± 0.40	8.07 ± 0.08	8.63 ± 0.65
%BAFA	14.43	18.90 ± 1.14	20.40 ± 0.20	21.83 ± 1.18	24.32 ± 0.24	25.77 ± 1.49	25.42 ± 0.59	25.72 ± 0.79	26.8 ± 0.77
[FA] in μg g DW^{-1}	180.73	160.03 ± 13.59	95.64 ± 2.41	57.73 ± 5.43	54.37 ± 2.99	45.53 ± 6.30	41.10 ± 3.31	40.83 ± 0.48	27.99 ± 1.20
[FA] in mg g C org^{-1}	9.41	8.74 ± 0.48	6.45 ± 0.06	4.94 ± 0.93	4.65 ± 0.38	4.48 ± 0.66	3.75 ± 0.21	3.85 ± 0.31	2.54 ± 0.23

adjacent shelf. Identified fatty acids included short chain saturated fatty acids (C_{10}–C_{20}), long chain saturated fatty acids (C_{22}–C_{28}), monounsaturated fatty acids (MUFAs; e.g. 16:1ω7, 18:1ω9cis and 20:1ω9), polyunsaturated fatty acids (PUFAs; e.g. 16:3ω4, 18:2ω6cis, 18:3ω3, 18:4ω3, 20:4ω6, 20:5ω3 and 22:6ω3), bacterial fatty acids (BAFAs; e.g. 15:0, 17;0, iso- and anteiso-15:0 and 17:0 and 18:1ω7) (Table 3). Source assignment was made according to the literature (see Sect. 4.1 below).

Overall, saturated fatty acids (SAFAs) were the most abundant series (46.65 to 56.50 %) of FAs, with the dominance of short chain SAFAs over long chain compounds (C_{22}–C_{24}). The most abundant short chain SAFAs were 16:0 (>20 %) and to a lesser extent 18:0 (5.5–6.7 %) (Table 3). Long chain SAFAs were also abundant in stations located near the river mouth, but rapidly decreased with distance from the mouth ($p < 0.0001$, 7 stations, $n = 18$). Nonetheless, these biomarkers of terrestrial inputs were found in the surface sediments at all stations even at the marine reference site. The ratio of long chain even numbered fatty acids to short chain even numbered fatty acids (LCFA:SCFA) was comprised in the 0.2–0.5 range. Bacterial FAs were found in all samples with relative contributions ranging from 18.9 to 26.8 % of the FAs. Monounsaturated fatty acids (MUFAs) ranged from 15.3 to 17.4 % of the FAs with 16:1ω7 accounting for approximately one half of the MUFAs (Table 3). The proportion of polyunsaturated fatty acids (PUFAs) varied from 7.6 to 10.5 % of the FAs and was marked by the dominance of

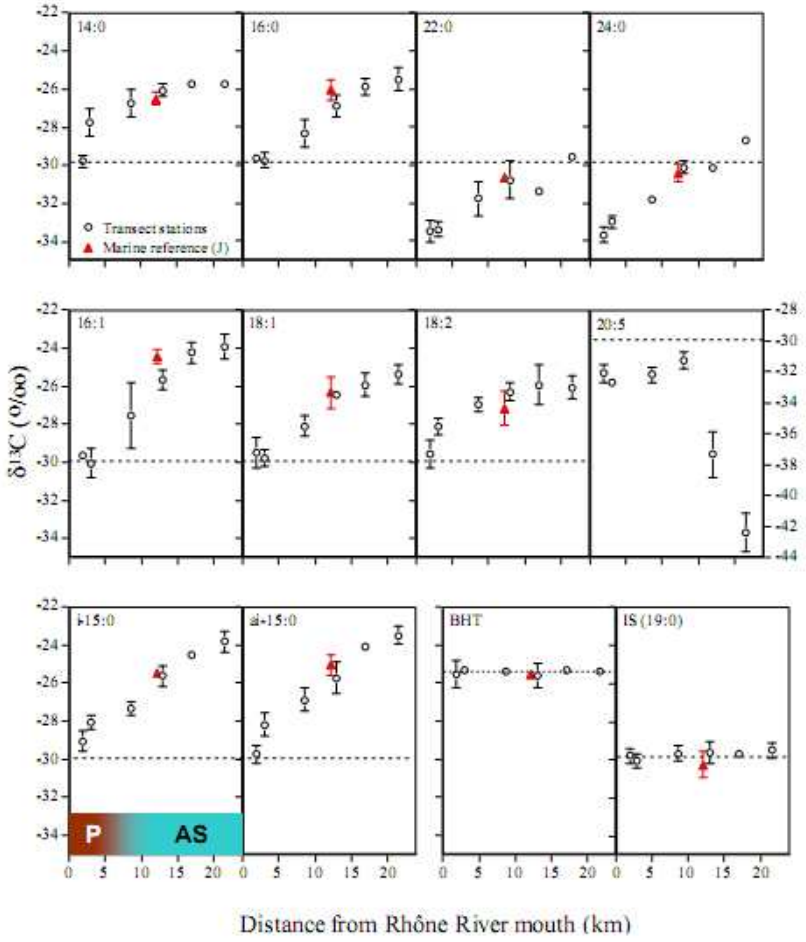


Fig. 5. Variations of $\delta^{13}C$ of individual fatty acids in sediment samples collected along the prodelta-shelf transect (P and AS correspond to the prodelta and adjacent shelf, respectively). BHT stands for butylhydroxytoluene (antioxidant) and the Internal Standard (IS) used was nonadecanoic acid.

PUFAs belonging to the omega 3 series (18:3ω3, 18:4ω3, 20:5ω3, 22:6ω3). 16:3ω4 and 18:2ω6cis were also found in all samples.

3.5 Variations of $\delta^{13}C$ of individual fatty acids

Compound-specific stable carbon isotopic compositions of 14 individual fatty acids were determined for sediment samples collected along the transect sites (A, B, C, D, E, and F) and at one reference site (J). Except two measurements of 20:5 at stations E and F, the $\delta^{13}C$ values of all fatty acids varied in a range from −23 ‰ to −34 ‰ (Fig. 5). For even-number saturated fatty acids, the $\delta^{13}C$ values of C_{14}–C_{18} compounds were generally 3 to 4 ‰ higher than those of C_{20}–C_{26} compounds at each site. For other groups of fatty acids including monounsaturated (e.g. 16:1 and 18:1), branched (e.g. iso-15:0 and anteiso-15:0), odd-number saturated (e.g. 15:0), and one polyunsaturated (18:2) compound, their $\delta^{13}C$ values varied in the same range as those C_{14}–C_{18} saturated fatty acids. However, for 20:5 polyunsaturated fatty acid, the $\delta^{13}C$ values varied differently from all other compounds and two unusual negative values were observed at stations E and F.

Along the transect from the river mouth to offshore sites, the $\delta^{13}C$ values of almost all fatty acids (except 20:5) shifted positively (Fig. 5). In general, approximately 4 to 6 ‰ enrichments were observed for all compounds but at station D, the $\delta^{13}C$ values of these fatty acids became to be equivalent to those found in the marine reference site (station J). The $\delta^{13}C$ of the 20:5 fatty acid varied little from station A to D, but dropped at stations E and F.

3.6 Multivariate analysis of OM quality, biomarkers of origin and physical characteristics

The first axis of the PCA explains 63.58 % of the total variation and is characterized by positive loadings for C/N atomic ratio, Chl-*b*, PRI, OC, FA, DI and vascular plant FA markers. It is characterized by negative loadings for algal and bacterial FA markers and EHAA/THAA ratio (Fig. 6). The second axis of the PCA explained another 16.18 % of the variation and has positive loadings for EHAA/THAA, algal and bacterial FA markers, FA, PRI, OC, Chl-*b*; and slightly negative loadings for C/N ratio, DI and vascular plant FA markers.

4 Discussion

The main objective of the present study was to provide a picture of the distribution of terrestrial versus marine organic matter using molecular-level proxies, with a focus on the state of degradation and bioavailability of these different sources of OM. It is important to understand the fate of large quantities of organic carbon and bio-relevant materials delivered to the benthic boundary layer since most of the terrestrial particulate matter from the Rhône settles rapidly in the prodelta. Quantity obviously is a crucial parameter for carbon budget in river-dominated ocean margin (RiOMar) systems, but OM quality as defined by its composition at the molecular level is of critical relevance to appraise the efficiency of OM cycling and its nutritional potential for benthic organisms.

4.1 Spatial distribution of continental and marine derived organic matter in surface deposits

In spring 2007, low river discharge conditions possibly followed by high hydrodynamic sorting of settled particles resulted in the accumulation of coarser sediments with a high OC content nearshore, whereas OM associated with fine particles was transported seaward. Using a two end-member mixing model of $\delta^{13}C_{OC}$ values, we estimated that the terrigenous OC fraction accounted for up to 97 % in the vicinity of the Rhône mouth whereas terrestrial and marine contributions were equivalent in the shelf area. The strong influence of the Rhône inputs on the sediment characteristics appears clearly in the PCA, with the marked opposition on the first axis of bulk characteristics (i.e. OC, median grain size) and the distance to the river mouth (Fig. 6a). This shows the importance of sediment dispersal patterns on the composition of the OM deposited on the continental shelf by the Rhône.

Molecular-level proxies presented here confirm the prevalence of continental OM in the sediments of the prodelta, and provide additional information on the different sources of OM that is not provided by stable isotopic analysis. Chlorophyll-*b*, an accessory pigment commonly ascribed to Chlorophytes, which include all vascular plants and also green algae (Jeffrey, 1976), was found only in the prodelta.

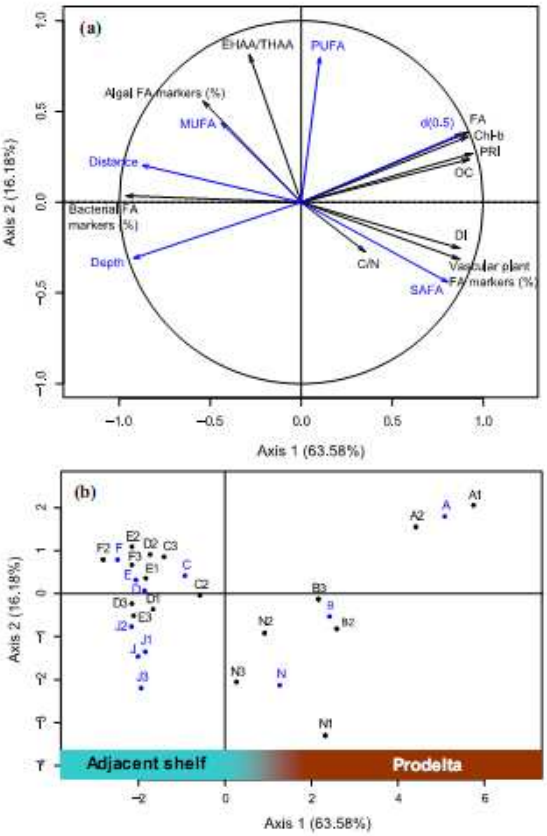


Fig. 6. Plot of loadings **(a)** and scores **(b)** for PCA of bulk and molecular-level characteristics of the OM from 7 stations located along a southwestward transect off the Rhône River and a marine reference site (station J). PCA was based on total fatty acid content (FA), vascular plant FA markers, bacterial FA markers, algal FA markers, pigment ratio index (PRI), organic carbon (OC), C/N ratio, chlorophyll-*b* (Chl-*b*), degradation index (DI) and EHAA/THAA ratio (in black). Other scores (average for each station and the marine reference) and loadings (distance, depth, *d*(0.5), %SAFA, %MUFA, %PUFA) were introduced as supplementary parameters (in blue).

Chlorophyll-*b* content in the nearshore sediments closely matches the composition of suspended particles collected from the Rhône (Table 1). The contribution of chlorophyll-*b* expressed as percentages of chlorophyll-*a* was in the range of 10–14 % at the river mouth and decreased seaward. Freshwater phytoplankton chlorophyll-*b* has been previously observed throughout the year in POC from the Rhône River and accounted for less than 3 % of the chlorophyll-*a* even when phytoplankton blooms occurred (Harmelin-Vivien et al., 2010). The simultaneous presence of high concentrations of chlorophylls-*a* and -*b* in spring 2007 highlights the

important contribution of terrestrial plant-derived OM to the muddy deposits in the vicinity of the Rhône mouth. Inputs of autochthonous OM may represent another substantial source of chloropigments in coastal margins (Mann, 1982; Day et al., 1989) as marine productivity in deltaic environments tends to be high because of significant nutrient inputs from riverine sources (Hedges and Keil, 1995; Lefevre et al., 1997). However, in the Rhône prodelta, the coupling between the pelagic and benthic compartments is likely reduced as suggested by the strong vertical salinity gradient between marine and river waters which limits exchanges between the nutrient-rich freshwater and potential consumers in the underlying marine water (Naudin et al., 2001). Besides, carbon fixation by microphytobenthos is certainly of minor importance in the Rhône prodelta as confirmed by the absence of oxygen oversaturation at the benthic boundary layer (see O_2 profiles in Cathalot et al., 2010).

The contribution of various individual fatty acids characteristic of known organic matter sources were grouped and used as proxies of origin to evaluate the relative importance of autochthonous and allochthonous OM in the Rhône River delta system. Long chain even numbered FAs (LCFA) are derived from cuticular waxy leaf coatings of higher plants (Wannigama et al., 1981) and are fairly resistant to degradation (Philp, 1994). They are thus considered as good indicators of vascular plant inputs. Here, they were found in all samples (7.9–18.6 %) even in sediments from the marine reference station. Some marine microalgae might also produce small amounts of LCFA, which would then represent a marine source for these fatty acids (reviewed by Volkman et al., 1998). Nonetheless, the isotopic signature of these fatty acids was in the range of values previously reported for LCFA of terrestrial origin (−35 ‰ to −30 ‰, Shi et al., 2001). Since they are abundant in terrestrial plants, the occurrence of 18:2ω6 and 18:3ω3 is often considered as another indicator of terrestrial OM in coastal environments (Dai et al., 2005). However, these compounds are rapidly lost as plant tissues are decomposed (Wannigama et al., 1981), resulting in low concentrations in sediments. In our study, the contribution of these two fatty acids was small, but comparable to values reported in other coastal sediments with river inputs (1.2–3.2 %, Copeman and Parrish, 2003; 2.5 %, Budge et al., 2001; e.g. 3.9 % at the level of the SW pass, Waterson, 2005). We found the concentrations of these two FAs decreased seaward and were the lowest at our marine reference site (1.3 %). This trend is consistent with the dispersal by the river plume (Naudin et al., 2001).

Based on the lignin content of the surface sediments, Tesi et al. (2007) have shown a relationship between the concentration of plant-derived detritus and the proportion of coarse-grained sediments, reflecting vertical and lateral sorting of particles in the Rhône River plume and benthic boundary layer. In our study, the terrestrial plant markers (chlorophyll-*b*, LCFA, 18:2ω6 + 18:3ω3) were significantly correlated with the sand fraction ($p < 0.05$ in all cases). Plant-derived detritus behave like coarse particles and are retained within the innermost part of the prodelta, while the fine fraction is selectively transported seaward along the main sediment dispersal pathway. The occurrence of plant debris in the vicinity of the Rhône River mouth (station A) was also confirmed by visual observation of woody materials, vascular plant debris and even intact duckweeds in separate sediment grab samples.

The occurrence of PUFAs in marine sediments is generally considered as an indicator of fresh algal inputs. In the present study, it remains unclear whether the relatively moderate contribution of PUFAs reflects the reduced coupling between the water column and the benthic boundary layer at this period of the year or the enhanced degradation of these labile compounds by pre- and post-depositional processes. The contribution of PUFAs was highest at inshore and offshore stations (stations A and F, respectively), and had a minimum for the inner part of the adjacent shelf (station N located 5.5 km offshore; Fig. 6b). This also coincides with the distribution pattern of chlorophyll-*b*. The phytoplanktonic PUFAs found in the nearshore sediments could be derived from freshwater inputs, since it has been shown that the sharp salinity gradient does not allow marine phytoplankton species to develop in the vicinity of the Rhône River (Naudin et al., 2001). The distribution pattern of PUFA suggests two sources of planktonic fatty acids in the system: allochthonous freshwater algae delivered by the Rhône and autochthonous marine phytoplankton stimulated more offshore by riverine inputs of nutrients. Algal PUFAs were dominated by essential fatty acids of the omega 3 series: eicosapentaenoic acid (EPA; 20:5ω3), a typical marker of marine but also freshwater diatoms, and to a lesser extent docosahexaenoic acid (DHA, 22:6ω3), a FA mainly originating from dinoflagellates. EPA and DHA were found in suspended organic matter from the Rhône River (Table 3), consistent with the potential for inputs of freshwater microalgae.

The PUFA of the omega 6 series, arachidonic acid (ARA, 20:4ω6), was found in the sediments with an increasing contribution at stations with a stronger marine influence (stations F and J). The presence of this compound in the open sea is rather unusual as it is the most abundant FA of the freshwater flagellate protist *Euglena gracilis*. However, the trend, we observed, may be explained because a few marine microalgae are also able to produce this compound (Dunstan et al., 1994; Petkov et al., 1994; Nichols and Appleby, 1969; Hayashi et al., 1994). Together with the presence of some C_{16} and C_{18} PUFA, dominant in diatoms and flagellates, respectively, the abundance of 16:1ω7 (9.3–12.0 %), a FA common in diatoms, is additional evidence for the input of phytoplanktonic material to the sediments of the Rhône system. The succession of microalgal communities in the Rhône prodelta and adjacent shelf has not yet been described, but the changes in PUFA composition suggest a shift of planktonic communities in the stations under the direct influence of the Rhône River compared to those more impacted by

marine inputs.

The contribution of zooplankton-derived organic material seems to be minor, since only trace amounts of 20:1ω9, a FA that originates from fatty alcohols of copepod wax esters, were found in our samples (Sargent and Falk-Petersen, 1988; Sargent and Henderson, 1986).

Branched and odd straight-chain saturated FAs dominate in bacteria (Gillan and Hogg, 1984). Other markers include some MUFAs, like the cis-vaccenic acid (18:1ω7), which is mainly of bacterial origin (Perry et al., 1979), but can also be produced by some microalgae (Nichols et al., 1984; Volkman et al., 1989). The contribution of all these bacterial FAs indicates a strong bacterial imprint in the surface sediments from the Rhône prodelta and adjacent shelf (18.9 and 26.8 % of total FAs at the inshore and marine reference stations, respectively). Nevertheless, we cannot determine the origin of these bacteria: continental or marine from our FA profiles.

Compound-specific stable carbon isotopic compositions of most fatty acids (except 20:5) became enriched along the transect from the prodelta to the shelf, similar to the results of the bulk OC isotopic compositions (Fig. 5 and Table 1). Although diagenetic processes may have important impacts on distributions of different compounds and their isotopic compositions, the similar $\delta^{13}C$ variations between the total organic carbon pool and fatty acids clearly indicate mixed inputs of OM from different sources. In general, if OM from a terrestrial source is dominated by C3 plants, their $\delta^{13}C$ (including compound-specific) values are relatively more negative than those from marine sources (Fig. 7). On this figure, surface sediments from the Rhône delta system appear close to the riverine and C3 end-members, indicating that Rhodanian suspended organic matter is the predominant source of OM in the prodelta area. A similar trend has been observed in June 2005 by Lansard et al. (2009). Furthermore, it shows that riverine inputs are essentially composed of soil-derived OM with a minor contribution from freshwater phytoplankton and no input from C4 vascular plants. This assumption is corroborated by recent estimates of the contribution of soil-derived OM off the Rhône River mouth (Kim et al., 2010). On the basis of the Branched and Isoprenoid Tetraether (BIT) index, soil organic carbon accounts for 88 % of the total organic carbon at the vicinity of the Rhône mouth (station A) and its contribution decreases seaward down to 11 % at station F.

Non-specific fatty acids (e.g. 14:0 and 16:0) are contributed by all organic matter sources and have distinct $\delta^{13}C$ signatures from source to source (Canuel et al., 1997; Dai et al., 2005). The positive shift in $\delta^{13}C$ of non-specific fatty acids along the transect reflects a variation in relative proportions of marine vs. terrestrial organic matter, and is consistent with those from our other molecular proxies. However, the mixing of OM from marine vs. terrestrial sources does not explain the trend of isotopic variations of source-specific fatty acids (e.g. $>C_{20}$ LCFAs and 18:2 from terrestrial source vs. 16:1 from marine phytoplankton) along the transect. We will discuss the impact of OM degradation on the isotopic variations in the next section.

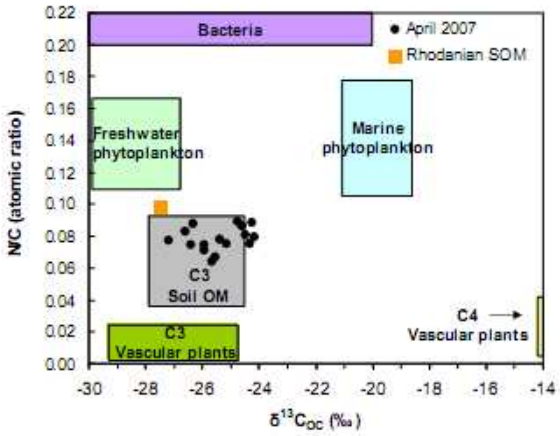


Fig. 7. Plot of atomic organic nitrogen:carbon ratios (N/C (atomic ratio)) versus the stable carbon isotopic compositions ($\delta^{13}C_{OC}$) of surface sediments and suspended organic matter (SOM) from the Rhône River. Also plotted are the compositional ranges of potential end-member sources from the literature (Harmelin-Vivien et al., 2008; Melillo et al., 1989; Von Fischer and Tieszen, 1995; Vuorio et al., 2006; Goñi and Thomas, 2000; see citations in Meyers, 1994; and Maksymowska et al., 2000). In this diagram, N/C was plotted rather than its reciprocal because this ratio is statistically more robust and allows us to plot two parameters that are essentially carbon normalized (N/C and $^{13}C/^{12}C$ ratios, Goñi et al., 2005; Lansard et al., 2009).

4.2 Degradation state of the organic matter in the surface deposits

THAA concentrations in surface sediments followed the general OC pattern of decreasing values along the SW transect, and resulted in a uniform distribution of THAA-C% and THAA-N% with averaged values of 9 % and 35 %, respectively. This suggests that there was no preferential degradation of the terrestrial proteinaceous material relative to bulk OC and TN. The THAA-C% and THAA-N% values in the Rhône prodelta fall within the range typical for coastal sediments (Lomstein et al., 2006; Unger et al., 2005a, b; Cowie and Hedges, 1992; Buscail et al., 1995). Amino acid composition has been shown to be relatively insensitive to OM sources due to the relative constancy of protein composition, but changes in their mole percentages are valuable indicators of diagenetic alteration (Cowie and Hedges, 1992, 1994; Dauwe et al., 1999). These changes in amino acid composition during the first steps of OM degradation may be more easily highlighted using the multivariate-based approach, i.e. "the degradation index" proposed by Dauwe and Middelburg (1998). The DI showed that material from the Rhône River was rapidly degraded seaward (Fig. 3) with values ranging

from +0.1 in the innermost part of the prodelta to −0.4 on the continental shelf, suggesting that OM delivered by the river was reactive to chemical, physical and biological changes. The analysis of suspended particulate organic matter from the Rhône River indicates that riverine inputs were more enriched in THAA (238.0 mg g^{-1} OC, data not shown) than the surface deposits off the Rhône River mouth (148.3 mg g^{-1} OC, station A, data not shown). This suggests that riverine suspended material is subject to intensive processes of degradation in the water column or after deposition at the benthic boundary layer (Mayer et al., 2008). Comparison with data available in the literature suggests that OM from the Rhône prodelta was indeed moderately degraded (Unger et al., 2005a, b; Vandewiele et al., 2009; Lomstein et al., 2006) and this was confirmed in our samples by the fairly low amounts of non proteinic amino acids such as β-glutamic acid and β-alanine (less than 0.01 mg g^{-1} DW, S. Bourgeois, unpublished results, 2010).

The general trend described by the DI values was further strengthened by another index of OM degradation, the PRI. Although chlorophyll pigments account for a small fraction of the OM pool, they are among the most labile organic compounds (Lee et al., 2000; Wakeham et al., 1997). The proportion of non-degraded chlorophyll-*a* is thus a valuable indicator of OM freshness. The general covariance of terrestrial biomarkers (FAs, Chl-*b*) with the OM decomposition stage (PRI, DI) along the SW transect (Fig. 6a) suggests continuous degradation of the terrestrial OM during its transport from the river to the seafloor and once deposited. According to Durrieu de Madron et al. (2000), 84 % of total POC inputs are recycled or degraded in the water column before reaching the sediments. Hence, both terrestrial and marine sources of OM are expected to be more degraded offshore, where the water is deeper. Since sediment discharge from the Rhône River plume decreases rapidly offshore, fewer river-borne particles settle on the seafloor in the adjacent shelf than at the river mouth (Durrieu de Madron et al., 2000). Moreover, river-borne sediments only remain transiently deposited in these highly disturbed environments since they are subjected to intensive reworking processes due to strong winds and currents (Marion et al., 2010) and two-thirds of the OM initially deposited in the Rhône prodelta may be resuspended (Beaudouin et al., 2005). The succession of resuspension and redeposition events increases the time of contact of the OM with oxygen and thus of aerobic degradation. Since labile components of the OM are preferentially degraded in the water column during resuspension (Raymond and Bauer, 2001), the OM deposited in the sediments becomes increasingly refractory.

From the prodelta to the shelf, δ^{13}C values of source-specific fatty acids (e.g. LCFAs and 18:2 from terrestrial source and 16:1 from marine phytoplankton) increased, similar to those of non-specific compounds. The isotopic variations of these individual compounds are likely driven by degradation because they are from exclusive sources (no mixing). It has been observed (Chikaraishi and Naraoka, 2006) that in a plant-soil system, long-chain ($>C_{24}$) *n*-alkanes, *n*-alkanoic acids and *n*-alkanols were gradually enriched in δ^{13}C up to +12.9 ‰ (average of +4.3 ‰) from raw leaves to soils (with considerable degradation). Laboratory experiments (Sun et al., 2004) also confirmed that δ^{13}C of phytoplankton-derived fatty acids become enriched (by a few ‰) when intensive degradation occurred. As discussed above, OM in this system was largely degraded with distance from the river mouth, along with isotopic enrichment of source-specific fatty acids. Thus, effects of diagenetic processes on molecular isotopic compositions could be important although the mechanism for isotopic alteration is not well documented.

In marine environments, heterotrophic bacteria play a key role in the degradation of suspended and settled OM during early diagenesis (Froelich et al., 1979; Berner, 1980). When normalized per gram of organic carbon, FAs derived from bacterial biomass are more abundant in the prodelta area (Fig. 4), which coincides with the higher rates of benthic remineralization measured in situ in this area during the same field work by Cathalot et al. (2010). A close relation between bacterial activity as estimated by bacterial biomarkers and the distribution of labile organic substrates (PUFAs and sterols) has been reported in sediments from the Eastern North Atlantic (Conte et al., 1995) highlighting that the sedimentary microbial community rapidly responds to the pulse of fresh phytodetritus. Bacteria synthesize branched iso- and anteiso-15:0 fatty acids with distinct isotopic compositions, depending on sources of organic materials they used (Boschker et al., 1999) and on environmental conditions (Teece et al., 1999). Relatively depleted δ^{13}C of these bacteria-specific fatty acids in the nearshore stations indicates a predominant utilization of terrestrial OM by bacteria while for shelf stations, marine-derived OM is the main source for microbial synthesis of these compounds. A similar pattern was observed in the Altamaha estuarine system (Dai and Sun, 2007). The effective utilization of terrestrial OM by the bacterial compartment along with the positive relationship between the bacterial FA and chlorophyll-*a* contents ($p < 0.0001$) suggests a clear coupling between Rhône River organic inputs and the intensity of microbial activity in the sediment.

4.3 Nutritional quality of the sedimentary organic matter and ecological implications

In contrast to quantity and lability, bioavailability (EHAA/THAA) and nutritional quality (PUFA contents) of the sedimentary OM were not correlated with the distance from the Rhône River mouth (Fig. 6a). The index of OM digestibility (EHAA/THAA) remained constant (28 % on average) in the area under the influence of the Rhône River with the exception of station N. The boundary between the prodelta and the adjacent shelf (i.e. station N)

is, moreover, characterized by the lowest PUFA contents. The projection of the 7 stations on the first plan of the PCA shows a boomerang-like distribution (Fig. 6b). OM from the inner part of the prodelta and from stations of the outer shelf appears to be more digestible and exhibits a higher nutritional quality. Between these two endpoints, the digestibility and nutritional quality of the sedimentary OM reach minimum values at the boundary between the prodelta area and the adjacent shelf (6 to 9 km from the river mouth). In this area, the land-derived inputs are low, as suggested by mean sediment accumulation estimates ($0.6\,cm\,yr^{-1}$; Radakovitch et al., 1999), and are more degraded than in the inner part of the prodelta. The low nutritional quality of this matter is not yet fully compensated by the input of the marine-derived matter as is probably the case for the shelf stations.

PUFAs of the omega 3 series, in particular DHA and EPA, are essential for the growth and the reproduction of animals (see citation in Goedkoop et al., 2000). These two essential nutrients account for nearly 5 % of the sediment FAs at the mouth of the river. The DHA:EPA is included in the 0.3–0.5 range reported by Budge et al. (2000) as being suitable for the growth of bivalve juveniles. Thus, OM delivered by the Rhône River appears as a food source of sufficiently high quality to support the development of benthic communities.

High EHAA-C% indicative of the dominance of labile organic matter (Mayer et al., 2002) are found in the study area. Likewise, the fraction of bioavailable nitrogen (EHAA-N%) in the superficial deposits from the prodelta was in the upper interval of the 2–10 % range compiled by Mayer et al. (2008) for data from different coastal regions. Although this labile nitrogen accounts for a small fraction of the nitrogen delivered by the Rhône, it may be easily used by both micro- and macro-biota (Mayer et al., 2008). Moreover, a relationship between the growth rate of benthic invertebrates and the level of essential amino acids has been revealed by Marsh et al. (1989) on *Capitella* sp. 1 fed on a variety of food types. Accordingly, the relative contributions (% mole) of the essential amino acids in the prodelta were higher than on the shelf (1.59 to $0.82\,mg\,g^{-1}$ DW, respectively stations A and F, data not shown).

Although terrestrial inputs are generally considered as more refractory than marine carbon, the Rhône River supplies large quantities of labile and nutritionally adequate particulate OM that may sustain the diversity, density and biomass of benthic communities. Several studies have shown the importance of terrestrial detritus for the benthic marine food web (Darnaude et al., 2004) and the dynamics of benthic macroinvertebrate communities (Salen-Picard et al., 2003; Hermand et al., 2008) on the coastal margin dominated by the Rhône River. Nevertheless, the Rhône prodelta is characterized by rapid and transient deposition of large amounts of fine particles. Such active deposition areas are characterized by adapted (Salen-Picard et al., 2003; Hermand et al., 2008) and stress tolerant taxa (Mojtahid et al., 2009; Goineau et al., 2011). A better understanding of the benthic communities structures in the area of the Rhône prodelta could be achieved by incorporating the molecular proxies of OM quality discussed in this paper in future studies.

5 Conclusions

Although the isotopic signatures of specific fatty acids in the sediments unambiguously demonstrate the input of marine OM in the shelf area, the coupling between the pelagic and benthic compartment was limited at this period of the year off the Rhône River. As a result, land-derived material is the main source of organic matter to the sediment in the Rhône prodelta as well as on the near adjacent shelf. Bulk isotopic measurements, fatty acid biomarkers and compound-specific $\delta^{13}C$ signatures of most fatty acids clearly indicate that the Rhône inputs consist of a mixture of OM from different sources with a strong contribution from soil and debris of C3 plants, and a smaller input from freshwater microalgae, mostly diatoms. Visual observations of the sediments confirm that detritus was composed of material at various degrees of decomposition, from decaying woody material to green leaves of duckweeds. This mixing of OM probably explains the intermediary value of Dauwe's degradation index (DI = +0.1 at the mouth site). Apart from being moderately degraded, these inputs are also labile as shown by the high proportion of bioavailable nitrogen and the occurrence of polyunsaturated fatty acids. The correlation between bacteria-specific fatty acids and chlorophyll-*a*, as well as the isotopic signature of the bacterial markers provides convincing evidence that the benthic microbial compartment is responding to these inputs of terrestrial material. Following the general trend for decreasing quantity of sedimentary OM (see Sect. 4.2), in situ, remineralization rates in sediments decrease from the mouth to the shelf (Cathalot et al., 2010).

There is a general assumption that terrigenous matter driven seaward by major rivers is refractory to decomposition (Ittekkot, 1988; Hedges et al., 1997). However, our multi-proxy study has revealed: (1) an offshore gradient of OM decay reflecting the rapid deposition of relatively labile terrigenous inputs in the prodelta, (2) the efficient degradation of the OM once deposited, and (3) the low mixing with fresh OM deriving from marine sources.

While biomarkers are useful to determine the origin of organic matter, they often only account for the fraction that is resistant to degradation (i.e. lignin products or branched and isoprenoid tetraethers). Our results highlight the need to combine specific descriptors of OM quality for a better assessment of the biochemical reactivity of land-derived OM in deltaic systems.

Acknowledgements. We would like to thank C. Rabouille, chief scientist of the RIOMAR-1 cruise and coordinator of the CHACCRA program for inviting us on this adventure. We thank the captain

and crew of the RV *Tethys II*, as well as numerous CHACCRA colleagues, for their hard work at sea and in port. We are grateful to M. Desmalades and K. Escoubeyrou for their support at sea and in the laboratory, and to G. Jeanty who performed the elemental analyses. Hai Pan and Randolph Culp helped for isotope analyses. The technical assistance of N. Garro and K. Miegeville was greatly appreciated. We acknowledge A. Grémare for his initial input to the project proposal. We are grateful to S. Von Boletzky for the language revision of an earlier draft of the manuscript. We are indebted to J. Guarini-Coston for the correction of the style and the organisation of the paper of the final version. Finally, we would like to thank J. Volkman, T. Tesi and J.-J. Naudin whose comments helped improve this contribution.

This research was funded by the French National Research Agency, program "Vulnérabilités: Milieux et Climat" under the grant CHACCRA (contract number ANR-VULN-06-001-01), the French INSU-EC2CO program RiOMar.fr, and CNRS. Rhône River discharge data were provided by the server Inforhône of the Compagnie Nationale du Rhône (CNR). S. Bourgeois was supported by a grant from the French Ministry of Research.

Edited by: C. Rabouille

References

Aller, R. C.: Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic, fluidized bed reactors, Mar. Chem., 61, 143–155, 1998.

Alliot, E., Younes, W. A. N., Romano, J. C., Rebouillon, P., and Masse, H.: Biogeochemical impact of a dilution plume (Rhône River) on coastal sediments: comparison between a surface water survey (1996–2000) and sediment composition, Estuar. Coast. Shelf S., 57, 357–367, 2003.

Aloisi, J. C., Cambon, J. P., Carbonne, J., Cauwet, G., Millot, C., Monaco, A., and Pauc, H.: Origin and role of the bottom nepheloid layer in the transfer of particles into the marine-environment – application to the Gulf of Lions, Oceanol. Acta, 5, 481–491, 1982.

Arnau, P., Liquete, C., and Canals, M.: River mouth plume events and their dispersal in the northwestern Mediterranean Sea, Oceanography, 17, 22–31, 2004.

Beaudouin, C., Suc, J. P., Cambon, G., Touzani, A., Giresse, P., Pont, D., Aloïsi, J. C., Marsset, T., Cochonat, P., and Duzer, D.: Present-day rhythmic deposition in the Grand Rhône prodelta (NW Mediterranean) according to high-resolution pollen analyses, J. Coastal Res., 21, 292–306, 2005.

Berner, R. A.: Early diagenesis: A theoretical approach, Princeton Univ Pr, 1980.

Boschker, H. T. S., de Brouwer, J. F. C., and Cappenberg, T. E.: The contribution of macrophyte-derived organic matter to microbial biomass in salt-marsh sediments: Stable carbon isotope analysis of microbial biomarkers, Limnol. Oceanogr., 44, 309–319, 1999.

Budge, S. M., Parrish, C. C., Thompson, R. J., and McKenzie, C. H.: Fatty acids in plankton in relation to bivalve dietary requirements, in: Seafood in health and nutrition, edited by: Shahidi, F., ScienceTech Publishing, St. John's, Canada, 495–520, 2000.

Budge, S. M., Parrish, C. C., and McKenzie, C. H.: Fatty acid composition of phytoplankton, settling particulate matter and sediments at a sheltered bivalve aquaculture site, Mar. Chem., 76, 285–303, 2001.

Buscail, R., Pocklington, R., and Germain, C.: Seasonal variability of the organic matter in a sedimentary coastal environment: sources, degradation and accumulation (continental shelf of the Gulf of Lions-northwestern Mediterranean Sea), Cont. Shelf Res., 15, 843–869, 1995.

Canuel, E. A.: Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach, Org. Geochem., 32, 563–583, 2001.

Canuel, E. A., Freeman, K. H., and Wakeham, S. G.: Isotopic compositions of lipid biomarker compounds in estuarine plants and surface sediments, Limnol. Oceanogr., 42, 1570–1583, 1997.

Cathalot, C., Rabouille, C., Pastor, L., Deflandre, B., Viollier, E., Buscail, R., Grémare, A., Treignier, C., and Pruski, A.: Temporal variability of carbon recycling in coastal sediments influenced by rivers: assessing the impact of flood inputs in the Rhône River prodelta, Biogeosciences, 7, 1187–1205, doi:10.5194/bg-7-1187-2010, 2010.

Cathalot, C., Rabouille, C., Tisnérat-Laborde, N., Kerhervé, P., Buscail, R., Bowles, K., Sun, M.-Y., Tronczynski, J., Lansard, B., Treignier, C., Pastor, L., and Tesi, T.: Continental shelf particles: a major aging reservoir for organic carbon in deltaic areas, Geochim. Cosmochim. Ac., submitted, 2011.

Cauwet, G., Gadel, F., Sierra, M. M. D., Donard, O., and Ewald, M.: Contribution of the Rhône River to organic carbon inputs to the northwestern Mediterranean Sea, Cont. Shelf Res., 10, 1025–1037, 1990.

Charmasson, S., Bouisset, P., Radakovitch, O., Pruchon, A. S., and Arnaud, M.: Long-core profiles of Cs-137, Cs-134, Co-60 and Pb-210 in sediment near the Rhône River (Northwestern Mediterranean Sea), Estuaries, 21, 367–378, 1998.

Chikaraishi, Y. and Naraoka, H.: Carbon and hydrogen isotope variation of plant biomarkers in a plant-soil system, Chem. Geol., 231, 190–202, 2006.

Christie, W. W.: Lipid analysis: isolation, separation, identification and structural analysis of lipids, 3rd ed., Oily Press, Bridgawater, England, 2003.

Conte, M. H., Eglinton, G., Madureira, L. A. S., Rabouille, C., Labeyrie, L., and Mudge, S.: Origin and fate of organic biomarker compounds in the water column and sediments of the eastern North Atlantic, Philos. T. R. Soc. B, 348, 169–178, 1995.

Copeman, L. A. and Parrish, C. C.: Marine lipids in a cold coastal ecosystem: Gilbert Bay, Labrador, Mar. Biol., 143, 1213–1227, 2003.

Cowie, G. L. and Hedges, J. I.: Sources and reactivities of amino-acids in a coastal marine environment, Limnol. Oceanogr., 37, 703–724, 1992.

Cowie, G. L. and Hedges, J. I.: Biochemical indicators of diagenetic alteration in natural organic matter mixtures, Nature, 369, 304–307, 1994.

Dai, J. H. and Sun, M. Y.: Organic matter sources and their use by bacteria in the sediments of the Altamaha estuary during high and low discharge periods, Org. Geochem., 38, 1–15, 2007.

Dai, J. H., Sun, M. Y., Culp, R. A., and Noakes, J. E.: Changes in chemical and isotopic signatures of plant materials during degradation: Implication for assessing various organic inputs in estuarine systems, Geophys. Res. Lett., 32, L13608,

doi:10.1029/2005GL023133, 2005.
Darnaude, A. M., Salen-Picard, C., and Harmelin-Vivien, M. L.: Depth variation in terrestrial particulate organic matter exploitation by marine coastal benthic communities off the Rhône River delta (NW Mediterranean), Mar. Ecol.-Prog. Ser., 275, 47–57, 2004.
Dauwe, B. and Middelburg, J. J.: Amino acids and hexosamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments, Limnol. Oceanogr., 43, 782–798, 1998.
Dauwe, B., Middelburg, J. J., Herman, P. M. J., and Heip, C. H. R.: Linking diagenetic alteration of amino acids and bulk organic matter reactivity, Limnol. Oceanogr., 44, 1809–1814, 1999.
Day, J. W., Hall, C. A. S., Kemp, W. M., and Yáñez-Arancibia, A.: Estuarine ecology, Wiley-interscience, 558 pp., 1989.
De Leeuw, J. W. and Largeau, C.: A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal, and petroleum formation, in: Organic Geochemistry principles and applications, edited by: Engel, M. H. and Macko, S. A., Plenum Publishing, New York, 23–72, 1993.
Dittmar, T., Fitznar, H. P., and Kattner, G.: Origin and biogeochemical cycling of organic nitrogen in the eastern Arctic Ocean as evident from D- and L-amino acids, Geochim. Cosmochim. Ac., 65, 4103–4114, 2001.
Dunstan, G. A., Volkman, J. K., Barrett, S. M., Leroi, J. M., and Jeffrey, S. W.: Essential polyunsaturated fatty acids from 14 species of diatom (Bacillariophyceae), Phytochemistry, 35, 155–161, 1994.
Durrieu de Madron, X., Abassi, A., Heussner, S., Monaco, A., Aloisi, J. C., Radakovitch, O., Giresse, P., Buscail, R., and Kerherve, P.: Particulate matter and organic carbon budgets for the Gulf of Lions (NW Mediterranean), Oceanol. Acta, 23, 717–730, 2000.
Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., and Maynard, V.: Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis, Geochim. Cosmochim. Ac., 43, 1075–1090, 1979.
Gaye, B., Wiesner, M. G., and Lahajnar, N.: Nitrogen sources in the South China Sea, as discerned from stable nitrogen isotopic ratios in rivers, sinking particles, and sediments, Mar. Chem., 114, 72–85, 2009.
Gillan, F. T. and Hogg, R. W.: A method for the estimation of bacterial biomass and community structure in mangrove-associated sediments, J. Microbiol. Meth., 2, 275–293, 1984.
Goedkoop, W., Sonesten, L., Ahlgren, G., and Boberg, M.: Fatty acids in profundal benthic invertebrates and their major food resources in Lake Erken, Sweden: seasonal variation and trophic indications, Can. J. Fish. Aquat. Sci., 57, 2267–2279, 2000.
Goineau, A., Fontanier, C., Jorissen, F. J., Lansard, B., Buscail, R., Mouret, A., Kerhervé, P., Zaragosi, S., Ernoult, E., Artéro, C., Anschutz, P., Metzger, E., and Rabouille, C.: Live (stained) benthic foraminifera from the Rhône prodelta (Gulf of Lion, NW Mediterranean): environmental controls on a river-dominated shelf, J. Sea Res., 65, 58–75, 2011.
Goñi, M. A. and Thomas, K. A.: Sources and transformations of organic matter in surface soils and sediments from a tidal estuary (north inlet, South Carolina, USA), Estuaries, 23, 548–564, 2000.
Goñi, M. A., Cathey, M. W., Kim, Y. H., and Voulgaris, G.: Fluxes and sources of suspended organic matter in an estuarine turbidity maximum region during low discharge conditions, Estuar. Coast. Shelf S., 63, 683–700, 2005.
Gordon, E. S. and Goñi, M. A.: Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico, Geochim. Cosmochim. Ac., 67, 2359–2375, 2003.
Grémare, A., Medernach, L., DeBovee, F., Amouroux, J. M., Charles, F., Dinet, A., Vetion, G., Albert, P., and Colomines, J. C.: Relationship between sedimentary organic matter and benthic fauna within the Gulf of Lion: synthesis on the identification of new biochemical descriptors of sedimentary organic nutritional value, Oceanol. Acta, 26, 391–406, 2003.
Hammer, Ø., Harper, D. A. T., and Ryan, P. D.: PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis, Palaeontol. Electron., 4, 1–9, 2001.
Harmelin-Vivien, M., Loizeau, V., Mellon, C., Beker, B., Arlhac, D., Bodiguel, X., Ferraton, F., Hermand, R., Philippon, X., and Salen-Picard, C.: Comparison of C and N stable isotope ratios between surface particulate organic matter and microphytoplankton in the Gulf of Lions (NW Mediterranean), Cont. Shelf Res., 28, 1911–1919, 2008.
Harmelin-Vivien, M., Dierking, J., Banaru, D., Fontaine, M. F., and Arlhac, D.: Seasonal variation in stable C and N isotope ratios of the Rhône River inputs to the Mediterranean Sea (2004–2005), Biogeochemistry, 100, 139–150, 2010.
Hayashi, M., Toda, K., Ishiko, H., Komatsu, R., and Kitaoka, S.: Effects of shifting pH in the stationary-phase of growth on the chemical-composition of *Euglena gracilis*, Biosci. Biotech. and Bioch., 58, 1964–1967, 1994.
Hedges, J. I. and Keil, R. G.: Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis, Mar. Chem., 49, 81–115, 1995.
Hedges, J. I., Keil, R. G., and Benner, R.: What happens to terrestrial organic matter in the ocean?, Org. Geochem., 27, 195–212, 1997.
Hedges, J. I., Mayorga, E., Tsamakis, E., McClain, M. E., Aufdenkampe, A., Quay, P., Richey, J. E., Benner, R., Opsahl, S., Black, B., Pimentel, T., Quintanilla, J., and Maurice, L.: Organic matter in Bolivian tributaries of the Amazon River: A comparison to the lower mainstream, Limnol. Oceanogr., 45, 1449–1466, 2000.
Hermand, R., Salen-Picard, C., Alliot, E., and Degiovanni, C.: Macrofaunal density, biomass and composition of estuarine sediments and their relationship to the river plume of the Rhône River (NW Mediterranean), Estuar. Coast. Shelf S., 79, 367–376, 2008.
Ingalls, A. E., Lee, C., Wakeham, S. G., and Hedges, J. I.: The role of biominerals in the sinking flux and preservation of amino acids in the Southern Ocean along 170° W, Deep-Sea Res. pt. II, 50, 713–738, 2003.
Ingalls, A. E., Aller, R. C., Lee, C., and Wakeham, S. G.: Organic matter diagenesis in shallow water carbonate sediments, Geochim. Cosmochim. Ac., 68, 4363–4379, 2004.
Ittekkot, V.: Global trends in the nature of organic matter in river suspensions, Nature, 332, 436–438, 1988.
Jeffrey, S. W.: A report of green algal pigments in Central North Pacific Ocean, Mar. Biol., 37, 33–37, 1976.
Kim, J. H., Schouten, S., Buscail, R., Ludwig, W., Bonnin, J., Damste, J. S. S., and Bourrin, F.: Origin and distribution of ter-

restrial organic matter in the NW Mediterranean (Gulf of Lions): Exploring the newly developed BIT index, Geochem. Geophy. Geosy., 7, Q11017, doi:10.1029/2006GC001306, 2006.

Kim, J., Zarzycka, B., Buscail, R., Peterse, F., Bonnin, J., Ludwig, W., Schouten, S., and Damsté, J. S. S.: Contribution of river-borne soil organic carbon to the Gulf of Lions (NW Mediterranean), Limnol. Oceanogr., 55, 507–518, 2010.

Lansard, B., Rabouille, C., Denis, L., and Grenz, C.: In situ oxygen uptake rates by coastal sediments under the influence of the Rhône River (NW Mediterranean Sea), Cont. Shelf Res., 28, 1501–1510, 2008.

Lansard, B., Rabouille, C., Denis, L., and Grenz, C.: Benthic remineralization at the land-ocean interface: A case study of the Rhône River (NW Mediterranean Sea), Estuar. Coast. Shelf S., 81, 544–554, 2009.

Lee, C., Wakeham, S. G., and Hedges, J. I.: Composition and flux of particulate amino acids and chloropigments in equatorial Pacific seawater and sediments, Deep-Sea Res. Pt. I, 47, 1535–1568, 2000.

Lefevre, D., Minas, H. J., Minas, M., Robinson, C., Williams, P. J. L., and Woodward, E. M. S.: Review of gross community production, primary production, net community production and dark community respiration in the Gulf of Lions, Deep-Sea Res. pt. II, 44, 801–832, 1997.

Lindroth, P. and Mopper, K.: High performance liquid chromatographic determination of subpicomole amounts of amino acids by precolumn fluorescence derivatization with orthophthaldialdehyde, Anal. Chem., 51, 1667–1674, 1979.

Lomstein, B. A., Jørgensen, B. B., Schubert, C. J., and Niggemann, J.: Amino acid biogeo- and stereochemistry in coastal Chilean sediments, Geochim. Cosmochim. Ac., 70, 2970–2989, 2006.

Maksymowska, D., Richard, P., Piekarek-Jankowska, H., and Riera, P.: Chemical and isotopic composition of the organic matter sources in the Gulf of Gdansk (Southern Baltic Sea), Estuar. Coast. Shelf S., 51, 585–598, 2000.

Mann, K. H.: Ecology of coastal waters: a systems approach, Univ of California Pr, 322 pp., 1982.

Marion, C., Dufois, F., Arnaud, M., and Vella, C.: In situ record of sedimentary processes near the Rhône River mouth during winter events (Gulf of Lions, Mediterranean Sea), Cont. Shelf Res., 30, 1095–1107, 2010.

Marsh, A. G., Grémare, A., and Tenore, K. R.: Effect of food type and ration on growth of juvenile *Capitella* sp. I (Annelida: Polychaeta): macro- and micronutrients, Mar. Biol., 102, 519–527, 1989.

Mayer, L. M., Schick, L. L., Sawyer, T., Plante, C. J., Jumars, P. A., and Self, R. L.: Bioavailable amino acids in sediments: a biomimetic, kinetics-based approach, Limnol. Oceanogr., 40, 511–520, 1995.

Mayer, L., Benninger, L., Bock, M., DeMaster, D., Roberts, Q., and Martens, C.: Mineral associations and nutritional quality of organic matter in shelf and upper slope sediments off Cape Hatteras, USA: a case of unusually high loadings, Deep-Sea Res. pt. II, 49, 4587–4597, 2002.

Mayer, L. M., Schick, L. L., and Allison, M. A.: Input of nutritionally rich organic matter from the Mississippi River to the Louisiana coastal zone, Estuaries Coasts, 31, 1052–1062, 2008.

McKee, B. A., Aller, R. C., Allison, M. A., Bianchi, T. S., and Kineke, G. C.: Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced by major rivers: benthic boundary layer and seabed processes, Cont. Shelf Res., 24, 899–926, 2004.

Meckler, A. N., Schubert, C. J., Cowie, G. L., Peiffer, S., and Dittrich, M.: New organic matter degradation proxies: Valid in lake systems?, Limnol. Oceanogr., 49, 2023–2033, 2004.

Melillo, J. M., Aber, J. D., Linkins, A. E., Ricca, A., Fry, B., and Nadelhoffer, K. J.: Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: Plant litter to soil organic matter, Plant Soil, 115, 189–198, 1989.

Meyers, P. A.: Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter, Chem. Geol., 114, 289–302, 1994.

Millot, C.: The Gulf of Lions Hydrodynamics, Cont. Shelf Res., 10, 885–894, 1990.

Mojtahid, M., Jorissen, F., Lansard, B., Fontanier, C., Bombled, B., and Rabouille, C.: Spatial distribution of live benthic foraminifera in the Rhône prodelta: Faunal response to a continental-marine organic matter gradient, Mar. Micropaleontol., 70, 177–200, 2009.

Nahon, S., Charles, F., Lantoine, F., Vétion, G., Escoubeyrou, K., Desmalades, M., and Pruski, A. M.: Ultraviolet radiation negatively affects growth and food quality of the pelagic diatom *Skeletonema costatum*, J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 383, 164–170, 2010.

Naudin, J. J., Cauwet, G., Fajon, C., Oriol, L., Terzic, S., Devenon, J. L., and Broche, P.: Effect of mixing on microbial communities in the Rhône River plume, J. Marine Syst., 28, 203–227, 2001.

Neveux, J. and Lantoine, F.: Spectrofluorometric assay of chlorophylls and pheopigments using the least squares approximation technique, Deep-Sea Res. Pt. I, 40, 1747–1765, 1993.

Nichols, B. W. and Appleby, R. S.: The distribution and biosynthesis of arachidonic acid in algae, Phytochemistry, 8, 1907–1915, 1969.

Nichols, P. D., Jones, G. J., Deleeuw, J. W., and Johns, R. B.: The fatty acid and sterol composition of two marine dinoflagellates, Phytochemistry, 23, 1043–1047, 1984.

Niggemann, J. and Schubert, C. J.: Fatty acid biogeochemistry of sediments from the Chilean coastal upwelling region: sources and diagenetic changes, Org. Geochem., 37, 626–647, 2006.

Perry, G. J., Volkman, J. K., Johns, R. B., and Bavor Jr., H. J.: Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments, Geochim. Cosmochim. Ac., 43, 1715–1725, 1979.

Petkov, G. D., Furnadzieva, S. T., and Andreeva, R. D.: Fatty acid and sterol composition on *Nannochloris* sp., Arch. Hydrobiol., 72, 133–135, 1994.

Phillips, N. W.: Role of different microbes and substrates as potential suppliers of specific, essential nutrients to marine detritivores, B. Mar. Sci., 35, 283–298, 1984.

Philp, R. P.: Geochemical characteristics of oils derived predominantly from terrigenous source materials, Geol. Soc. Spec. Publ., 77, 71–91, 1994.

Pont, D.: Les débits solides du Rhône à proximité de son embouchure: données récentes (1994–1995), Revue de géographie de Lyon, 72, 13–33, 1997.

Pont, D., Simonnet, J. P., and Walter, A. V.: Medium-term changes in suspended sediment delivery to the ocean: Consequences of catchment heterogeneity and river management (Rhône River, France), Estuar. Coast. Shelf S., 54, 1–18, 2002.

Pujo-Pay, M., Conan, P., Joux, F., Oriol, L., Naudin, J. J., and Cauwet, G.: Impact of phytoplankton and bacterial production on nutrient and DOM uptake in the Rhône river plume (NW Mediterranean), Mar. Ecol.-Prog. Ser., 315, 43–54, 2006.

Pusceddu, A., Grémare, A., Escoubeyrou, K., Amouroux, J. M., Fiordelmondo, C., and Danovaro, R.: Impact of natural (storm) and anthropogenic (trawling) sediment resuspension on particulate organic matter in coastal environments, Cont. Shelf Res., 25, 2506–2520, 2005.

Radakovitch, O., Charmasson, S., Arnaud, M., and Bouisset, P.: Pb-210 and caesium accumulation in the Rhône delta sediments, Estuar. Coast. Shelf S., 48, 77–92, 1999.

Raimbault, P. and Durrieu de Madron, X.: Research activities in the Gulf of Lions (NW Mediterranean) within the 1997–2001 PNEC project, Oceanol. Acta, 26, 291–298, 2003.

Raymond, P. A. and Bauer, J. E.: Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean, Nature, 409, 497–500, 2001.

Rosenberg, R., Grémare, A., Amouroux, J. M., and Nilsson, H. C.: Benthic habitats in the northwest Mediterranean characterised by sedimentary organics, benthic macrofauna and sediment profile images, Estuar. Coast. Shelf S., 57, 297–311, 2003.

Salen-Picard, C., Arlhac, D., and Alliot, E.: Responses of a Mediterranean soft bottom community to short-term (1993–1996) hydrological changes in the Rhône River, Mar. Environ. Res., 55, 409–427, 2003.

Sanchez-Garcia, L., de Andres, J. R., Martin-Rubi, J. A., and Louchouarn, P.: Diagenetic state and source characterization of marine sediments from the inner continental shelf of the Gulf of Cadiz (SW Spain), constrained by terrigenous biomarkers, Org. Geochem., 40, 184–194, 2009.

Sargent, J. R. and Falk-Petersen, S.: The lipid biochemistry of calanoid copepods, Hydrobiologia, 167, 101–114, 1988.

Sargent, J. R. and Henderson, R. J.: Lipids, in: The biological chemistry of marine copepods, edited by: Corner, E., and O'Hara, S., Oxford University Press, Oxford, 59–108, 1986.

Schubert, C. J. and Nielsen, B.: Effects of decarbonation treatments on delta13C values in marine sediments, Mar. Chem., 72, 55–59, 2000.

Sempéré, R., Charrière, B., Van Wambeke, F., and Cauwet, G.: Carbon inputs of the Rhône River to the Mediterranean Sea: Biogeochemical implications, Global Biogeochem. Cy., 14, 669–681, 2000.

Shi, W., Sun, M. Y., Molina, M., and Hodson, R. E.: Variability in the distribution of lipid biomarkers and their molecular isotopic composition in Altamaha estuarine sediments: implications for the relative contribution of organic matter from various sources, Org. Geochem., 32, 453–467, 2001.

Sun, M. Y., Zou, L., Dai, J. H., Ding, H. B., Culp, R. A., and Scranton, M. I.: Molecular carbon isotopic fractionation of algal lipids during decomposition in natural oxic and anoxic seawaters, Org. Geochem., 35, 895–908, 2004.

Teece, M. A., Fogel, M. L., Dollhopf, M. E., and Nealson, K. H.: Isotopic fractionation associated with biosynthesis of fatty acids by a marine bacterium under oxic and anoxic conditions, Org. Geochem., 30, 1571–1579, 1999.

Tesi, T., Miserocchi, S., Goñi, M. A., and Langone, L.: Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France, Mar. Chem., 105, 101–117, 2007.

Unger, D., Gaye-Haake, B., Neumann, K., Gebhardt, A. C., and Ittekkot, V.: Biogeochemistry of suspended and sedimentary material in the Ob and Yenisei rivers and Kara Sea: amino acids and amino sugars, Cont. Shelf Res., 25, 437–460, 2005a.

Unger, D., Ittekkot, V., Schafer, P., and Tiemann, J.: Biogeochemistry of particulate organic matter from the Bay of Bengal as discernible from hydrolysable neutral carbohydrates and amino acids, Mar. Chem., 96, 155–184, 2005b.

Vandewiele, S., Cowie, G., Soetaert, K., and Middelburg, J. J.: Amino acid biogeochemistry and organic matter degradation state across the Pakistan margin oxygen minimum zone, Deep-Sea Res. pt. II, 56, 376–392, 2009.

Volkman, J. K., Jeffrey, S. W., Nichols, P. D., Rogers, G. I., and Garland, C. D.: Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture, J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 128, 219–240, 1989.

Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S. I., Mansour, M. P., Sikes, E. L., and Gelin, F.: Microalgal biomarkers: A review of recent research developments, Org. Geochem., 29, 1163–1179, 1998.

Von Fischer, J. C. and Tieszen, L. L.: Carbon isotope characterization of vegetation and soil organic matter in subtropical forests in Luquillo, Puerto-Rico, Biotropica, 27, 138–148, 1995.

Vuorio, K., Meili, M., and Sarvala, J.: Taxon-specific variation in the stable isotopic signatures (delta13C and delta15N) of lake phytoplankton, Freshwater Biol., 51, 807–822, 2006.

Wakeham, S. G. and Canuel, E. A.: Degradation and preservation of organic matter in marine sediments, in: The Handbook of Environmental Chemistry, edited by: Volkman, J. K., 295–321, 2006.

Wakeham, S. G., Lee, C., Hedges, J. I., Hernes, P. J., and Peterson, M. L.: Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter, Geochim. Cosmochim. Ac., 61, 5363–5369, 1997.

Wannigama, G. P., Volkman, J. K., Gillan, F. T., Nichols, P. D., and Johns, R. B.: A comparison of lipid components of the fresh and dead leaves and pneumatophores of the mangrove *Avicennia marina*, Phytochemistry, 20, 659–666, 1981.

Waterson, E. J.: Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico, The College of William and Mary, 2005.

Annexe 2. Congrès nationaux et internationaux

Congrès international de la Fédération de Recherche Côtière et Estuarienne (CERF), Portland, Etats-Unis, du 1 au 5 novembre 2009.

TITLE: Relationship between bacterial diversity and sedimentary organic matter characteristics in a deltaic environment: the Rhône prodelta (Gulf of Lions, France).

AUTHORS/INSTITUTIONS: S. Bourgeois, A.M. Pruski, F. Lantoine, J. Ghiglione, F. Charles, M. Desmalades, K. Escoubeyrou, G. Vétion, B. Rivière.

Université Pierre et Marie Curie, UMR 7621, LOBB, Observatoire océanologique, Banyuls sur Mer, France.
CNRS, UMR 7621, LOBB, Observatoire océanologique, Banyuls sur Mer, France.

PRESENTATION TYPE: Oral

ABSTRACT:
The Rhône River is the major source of freshwater and terrigenous material to the Mediterranean basin. The Rhône prodelta is characterised by high deposition rates and efficient transformation of sedimentary organics, which is typical for deltaic environments. However, little is known on the relationships between inputs of both terrestrial and marine origin, benthic microbial diversity and the intensity of organic matter (OM) recycling. The multi-disciplinary program « Climate and Human-induced Alterations in Carbon Cycling at the River seA connection » (CHACCRA) was designed to study the fate of nutrients and organic matter delivered by the Rhône River in the prodelta and its adjacent shelf. It also aims at understanding the influence of terrigenous and marine inputs on the functioning of the benthic compartment.
During the second field campaign (June 2008), sediment cores were collected in the river mouth and the distal area. Bacterial diversity was characterised using capillary electrophoresis-single strand conformation polymorphism (CE-SSCP) procedure. The origin and quality of sedimentary organic matter (OM) were assessed in parallel using biochemical proxies (pigments, fatty acids, total amino acids and bioavailable amino acids…). Bacterial community structure along the dispersal pathway of the Rhône river and within the cores was compared to the origin and quality of sedimentary OM. This study gives an example of analysis employing a complex environmental dataset in combination with microbial community profiles to unravel the mechanisms underneath bacterial assemblages in benthic systems. The linkage between bacterial community structure and OM decomposition will be furthermore discussed.

23ème Réunion des Sciences de la Terre (RST), Bordeaux, France, du 25 au 29 octobre 2010.

TITLE: Influence of a flood event on the composition of organic matter from prodeltaic sediments (Rhone prodelta, France).

AUTHORS/INSTITUTIONS: Solveig Bourgeois, Audrey M. Pruski, Roselyne Buscail, François Charles, François Lantoine, Gilles Vétion, Béatrice Rivière, Martin Desmalades.

Université Pierre et Marie Curie, FRE 3350, Laboratoire d'Ecogéochimie des environnements benthiques (LECOB), France.
Université de Perpignan, UMR 5110, Centre de Formation et de Recherches sur l'Environnement Marin (CEFREM), France.

PRESENTATION TYPE: Oral

ABSTRACT:
The Rhône River is the major source of freshwater and terrigenous material to the Mediterranean basin. The Rhône prodelta is characterised by high deposition rates and efficient transformation of sedimentary organics, which is typical for River-dominated Ocean Margins. Yet, despite the obvious importance of prodeltas, the mechanisms governing the fate of OC in these dynamic environments are not fully understood. For instance, the importance of short-term variability in OM biogeochemistry is not quantitatively assessed. Part of this variability can be easily explained by the observation that fluvial input is not constant with time, alternating between periods of flood and low river-discharge conditions. However, in spite of the importance of flood event for the delivery of riverine sediments and organic matter to the coastal environment, little is known on the influence of these extreme events on the composition of organic matter from prodeltaic sediments.
The opportunity to study the impact and fate of flood deposits on the Rhône prodelta and adjacent shelf occurred in June 2008, when the Rhône river experienced a major flood event. 14 sediment cores were collected in the prodelta area in order to describe the distribution and composition of the organic matter along the main sediment dispersal system during the flood event. Stations were subsequently revisited in December 2008. Down core profiles of bulk parameters (TN, TC and OC) were realised to investigate the distribution and location of the flood material. In addition, molecular-level proxies (pigments, fatty acids, total and bioavailable amino acids) were used to assess short scale variability in the origin, quality and state of degradation of the OM in the sediments.
The influence of the flood event on the composition of sedimentary OM in the Rhône prodelta and the fate of the deposits will be discussed.

23ème Réunion des Sciences de la Terre (RST), Bordeaux, France, du 25 au 29 octobre 2010.

TITLE: New evidence of the degradability and lability of riverine organic matter in coastal ecosystems.

AUTHORS/INSTITUTIONS: Audrey M. Pruski[1], Solveig Bourgeois[1], Mathilde Couturier[1], Gilles Vétion[1], Béatrice Rivière[1], Louise Oriol[2], François Charles[1].

1- Université Pierre et Marie Curie, FRE 3350, Laboratoire d'Ecogéochimie des environnements benthiques (LECOB), France.
2- Université Pierre et Marie Curie, UMR 7621, Laboratoire d'Océanographie microbienne (LOMIC), France.

PRESENTATION TYPE: Poster

ABSTRACT:
Deltaic environments are the depocenters of large amounts of terrigenous compounds, which are considered to be relatively refractory to decomposition due to the presence of lignin structures. Nevertheless, this paradigm has been recently questioned by Mayer and collaborators (2008), who have demonstrated that suspended sediments from the Mississippi river are enriched in enzymatically hydrolysable amino acids (EHAA) in comparison with coastal sediments and are highly sensitive to microbial degradation.
The Rhône prodelta has received major attention over the last decade, among many arguments, because of the high loadings of particulate organic matter (OM) and associated contaminants it delivers to the Gulf of Lions. This raises the question of the fate of these large quantities of organic carbon and bio-relevant materials brought to the benthic boundary layer. OM quality as defined by its composition at the molecular level is one of the main factors controlling the efficiency of remineralisation and the fate of organic carbon in coastal margins. The potential lability of the Rhône inputs has been previously discussed with regards to its potential linkage with benthic community structure and intensity of microbial remineralisation in the sediments (Herman *et al.* 2008, Lansard *et al.* 2008). However, specific descriptors of biochemical quality such as EHAA or percentages of PUFA have not been used in these studies. We therefore used biochemical proxies of OM quality and diagenesis in conjunction with biomarkers of origin in order to assess the lability of the riverine deposits in the prodelta and adjacent shelf. Furthermore, we realised enrichment experiments using *ex situ* core-incubations to assess the potential reactivity of land-derived phytodetritus. Sediment oxygen demand (SOD) and nutrient fluxes will be discussed in relation to the quality of the organic substrates used for the enrichment.

New evidence of the degradability and lability of riverine organic matter in coastal ecosystems : the case of the Rhône prodelta

Contact: audrey.pruski@obs-banyuls.fr

Audrey M. Pruski[1], Solveig Bourgeois[1], Mathilde Couturier[1], Gilles Vétion[1], Béatrice Rivière[1], Louise Criol[2], François Charles[1]
Université Pierre et Marie Curie, 1- Laboratoire d'Ecogéochimie des environnements benthiques,
2- Laboratoire d'Océanographie microbienne, France

1- Scientific background and aim of the study

Deltaic environments are the depocenters of large amounts of terrigenous compounds, which are considered to be relatively refractory to decomposition due to the presence of lignin structures. Nevertheless, this paradigm has been recently questioned by several studies which suggest that riverine inputs of POM are sufficiently labile to have an impact on biological communities and biogeochemical cycling [1,2,3].

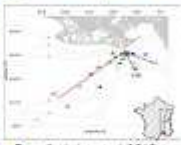
2- What do we know about the distribution & reactivity of terrigenous OM in the sediments of the Rhône prodelta?

- High contribution of Rhodanian inputs → estimation of the terrestrial contribution based on $\delta^{13}C$ signatures of surface sediments : 80 to 99% in April 2007 (Kerhervé, pers. com.)
- Rapid deposition of the river inputs along a preferential SW gradient
- Intensive remineralization of OM in the sediments of the prodelta [4]
- Exploitation of terrestrial POM by benthic organisms [3]

3- What remains to clarify ?

Our objective within the CHACCRA "Climate and Human-Induced Alterations in Carbon Cycling at the River-seA connection" project was to study the provenance, distribution and reactivity of sedimentary OM in the sediments off the Rhône river using molecular-level proxies.

4- Study area and biochemical analyses



From Cathalot et al. 2010

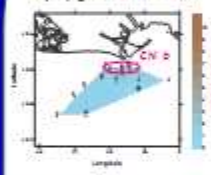
- Collection of sediment cores in a radius of 15 miles off the Rhône river in April 2007

Surface sediments:

- Pigments
- Fatty acids (FA)
- Total & Enzymatically hydrolysable amino acids (THAA & EHAA)

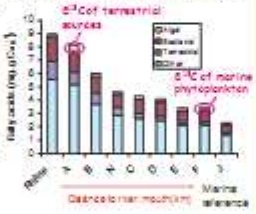
5- Results : Origin and quality of surface sediments

Phytopigment distribution



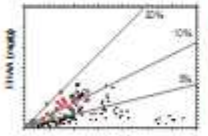
- High inputs of terrestrial phytodetritus (chl *a* & *b*) in the vicinity of the Rhône mouth
- Rapid decrease of terrestrial inputs offshore
- Pigment degradation is inversely correlated to phytodetritus inputs (unshown data)

FA concentrations and composition



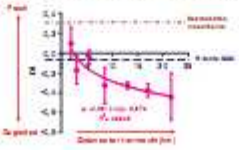
- High lability of the FA fraction: rapid decrease offshore
- Contribution of land-derived detritus nearshore
- Occurrence of essential components (PUFAs)
- Positive correlation between bacterial FA and chl *a* contents ⇒ coupling between riverine OM inputs & the intensity of microbial activity !

Relation between EHAA & Total Nitrogen contents in coastal sediments [2]



- In surface sediments of the Rhône prodelta, EHAA accounts for up to 15% of N_{tot} (upper ranged of values reported for coastal sediments) ⇒ Delivery of some nutritionally rich OM by the Rhône to the coastal zone !

Degradation index [5] of riverine SOM, macrodetritus and surface sediments

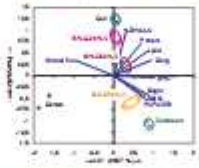


- Degradation : macrodetritus << nearshore sediments « riverine SOM
- Degradation state increases seaward
- Sedimentary OM is moderately degraded compared to coastal sediments from other areas

6- Results : Experimental evidence of the reactivity of land-derived detritus

The potential reactivity of land-derived phytodetritus was tested using *ex situ* core-incubations of spiked sediments. Muddy coastal sediments were collected in the bay of Banyuls and enriched with land-derived phytodetritus to reach a final content of 1.5% C_{org} equivalent to values found in the Rhône prodelta. Sediment oxygen demand (SOD) and nitrate/nitrite fluxes were then measured in sealed sediment cores.

Exploratory analysis (PCA) showing relationships between benthic fluxes & the lability of sedimentary OM



- SOD is enhanced by the addition of oak leaves and duckweeds, alone or in combination
- SOD increase is positively correlated with the proportion of labile OM (fatty acids, sugars as starch), but not % EHAA-N

7- Conclusions

The Rhône delivers large amounts of particulate OM to the coastal sediments. The close linking between bulk descriptors of quantity and degradation proxies suggests the ongoing degradation of riverine POM inputs by pre- and post-depositional processes.
The riverine material is sufficiently labile to promote a strong microbial activity of remineralisation within the sediments.
Enrichment experiments show that the response of the microbial compartment to a pulse of terrestrial phytodetritus depends on the lability of the added material.
For the benthic fauna, the Rhône inputs represent a relatively rich source of OM with a high proportion of bioavailable proteinaceous matter and essential PUFAS.

8- References

1- Kall *et al.*, Geochim. Cosmochim. Acta 1997
2- Mayer *et al.*, Estuaries & Coasts 2008
3- Darnaude *et al.*, MEPS 2004
4- Cathalot *et al.*, Biogeosciences 2010
5- Douwe & Middelburg, L&O 1998

9- Acknowledgements

We acknowledge C. Rabouille coordinator of the CHACCRA project, the captains and crews of the *R.V. Tethys II* as well as numerous colleagues for their assistance during ship work & in the laboratory. Thanks to P. Kerhervé for providing us samples of riverine SOM.
Financial support was provided by research funds from EC2CO-PNEC (Riomar.fr) and ANR VMC under the grant n°ANR-06-VULN-001 to the CHACCRA project.

Congrès international de l'American Society of Limnology and Oceanography (ASLO), San Juan, Puerto Rico, du 13 au 18 février 2011.

TITLE: Laboratory studies of organic matter degradation in prodeltaic sediments (Gulf of Lions, France).

AUTHORS/INSTITUTIONS: Solveig Bourgeois, Audrey M. Pruski, François Charles, François Lantoine, Béatrice Rivière, Gilles Vétion.

Université Pierre et Marie Curie, FRE 3350, Laboratoire d'Ecogéochimie des environnements benthiques (LECOB), France.

PRESENTATION TYPE: Poster

ABSTRACT:
The Rhône River is the major source of freshwater and terrigenous material to the Mediterranean basin. It is characterised by high deposition rates and efficient transformation of sedimentary organics, which is typical for River-dominated Ocean Margins. Yet, despite the obvious importance of prodeltas, the mechanisms governing the fate of organic carbon in these dynamic environments are not fully understood. For instance, carbon recycling was evaluated in this study area (Cathalot et al. 2010), but the biochemical degradation of organic matter (OM) compounds has not been assessed yet. In order to examine the kinetics of OM degradation in estuarine environments, we conducted microcosm experiments by incubating sediments from the Rhône prodelta in simulated oxic sediment–water interface systems. Variations in concentration of bulk parameters and molecular-level proxies were followed over 6 weeks to determine degradation rate constants of major compounds of OM. These biochemical proxies provide information on degradation kinetics of origin biomarkers (pigments and fatty acids) and quality descriptors (amino acids) of sedimentary OM. The biochemical degradation of OM under laboratory-controlled conditions will be discussed.

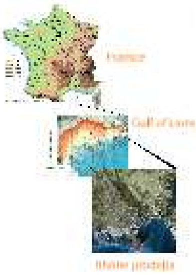
Laboratory study of organic matter degradation in prodeltaic sediments (Gulf of Lions, France)

Solveig Bourgeois, Audrey M. Pruski, François Charles, François Lantoine, Béatrice Rivière, Gilles Vétion
e-mail: solveig.bourgeois@obs-banyuls.fr

Introduction

In deltaic environments, rivers are the supplier of large quantity of OM from the terrestrial environment to the coastal ocean. However, terrestrial inputs are generally considered as being relatively refractory to decomposition (Hedges et al., 1994). Despite the obvious importance of prodeltas, the mechanisms governing the fate of organic carbon in these dynamic environments are not fully understood. For instance, carbon recycling was evaluated in the Rhône prodelta (Cathalot et al., 2010), but the biochemical degradation of organic matter (OM) compounds has not been assessed yet. In order to examine the kinetics of OM degradation in estuarine environments, we conducted microcosm experiments by incubating sediments from the Rhône prodelta in simulated oxic sediment–water interface systems.

Material and Methods



Study site

- The Gulf of Lions is a large continental shelf localized in the western northern part of the Mediterranean Sea.
- The Rhône river is the major source of freshwater and terrigenous material to the Mediterranean basin and can impact a large portion of the Gulf of Lions.

- The Rhône prodelta is characterized by high deposition rates (Durrieu de Madron et al., 2000), the strong contribution of terrestrial OM (up to 85%) and the efficient transformation of this material in the benthic compartment (Lansard et al., 2008).

Design of the degradation experiment

- Sediment cores were collected 1.5 km off the Rhône river using a multicorer.
- The first centimeter of several cores was pooled in the laboratory, sieved on 0.5 mm, homogenized and distributed onto petri dishes (1cm layer).

- Petri dishes were placed in a sea water recirculation system under oxic condition and in the dark (Temperature: 17.8 °C, Salinity: 38.2 ‰).
- Petri dishes were recovered after 0, 3, 7, 12, 26 and 40 days.

Sediment analyses

- Grain size
- Organic carbon (OC) and total nitrogen (TN) contents
- Chlorophyll pigments
- Total and enzymatically hydrolysable amino acids (THAA & EHAA)
- Fatty acid biomarkers

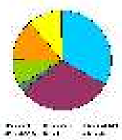
Data treatment

The following proxies were used:
- The amino acid based degradation index (DI) of Dauwe (Dauwe et al., 1999) ➡ OM degradation state.
- Degradation rates were calculated using the Multi-G model (Berner, 1964) as simplified in Ding and Sun (2005):

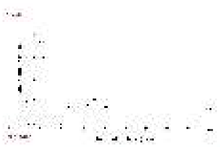
Results and Discussion

(a) Initial characteristics of the sediment

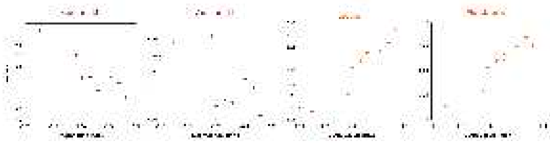
- Muddy sediments: d(0.5) = 13.6 µm
- High OC content for Mediterranean coastal sediments: 1.6 % DW
- OM moderately degraded (DI ≈ 0)
- Low digestibility of the proteic fraction (EHAA:THAA ratio = 18 %)
- High contribution of terrestrial OM : vascular plant detritus (%LC-SAFA and %C18 terrestrial) + freshwater diatoms (%microalgae)
- Phytodetritus already degraded (Chla/Chla+Phaeoa = 16.3 %)



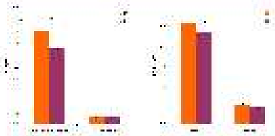
Proteic fraction



- Values of the DI decreased during the incubation.
  ➡ Increase of OM degradation state.
- Asp and Glu (mole%) decreased through the range of DI.
  ➡ accumulation during the decomposition.
- Contrary, %mole of Leu and Phe (essential amino acids) decreased with increasing state of degradation.
  ➡ preferential degradation of most labile AA.



(b) Influence of ongoing degradation on quantitative descriptors of OM

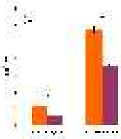


- OC and TN varied from 18 % and 9 % respectively between the beginning (T0) and the end (Tf) of the experiment. The reduction is significant for OC.
- No significant decrease for THAA, EHAA and Lipids.

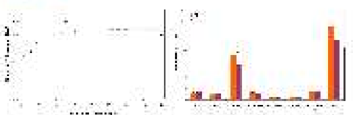
(c) Compositional change during the incubation time

Pigments:

- Chlorophyll *a* (Chla) contents significantly decreased by 45.2 %.
- Phaeophytin *a* (Phaeoa), the dominant pigment, showed the same trend with a variation of 37.4 %.
  ➡ chemical and/or microbial degradation.

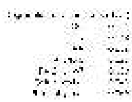


Fatty acids:



- Bacterial FAs increased by 7.4 %.
  ➡ enhancement of microbial biomass.
- Decrease of 20.6 % for specific markers of microalgae (C16:1w7) and of 11.7 % for non-specific FAs (C16:0).
  ➡ selective degradation of certain FAs.

(d) Kinetics of OM degradation



- Degradation rates of different OM fractions depend on their lability.
- Variations of OC, TN, THAA and C16:0 during the incubation showed a general two-step pattern: an initial rapid decrease in the first 2 weeks followed by minor changes.
- Other molecules (C16:1w7, Chla, Phaeoa) showed a sustain decrease throughout the degradation experiment.

Conclusions

- During the 6-week incubation, the quantity of sedimentary OM significantly decreases.
- Proxy of OM degradation (Dauwe's DI) reveals the ongoing chemical and/or microbial decomposition of this relatively refractory material within the sediments.
- OM is made of a pool of different fractions which are degraded at different rates according to their lability, with chlorophyll pigments showing the higher degradability. The rapid response of certain OM fractions at the beginning of the incubation may be linked to the perturbation caused by sediment mixing and reoxygenation.
- Perspectives of this study are to modify the microcosm conditions (incubation time, oxic/anoxic, ...) and to conduct enrichment experiments to test the influence of different sources of terrestrial and marine OM on the processes of OM degradation in coastal sediments.

References

Congrès international de l'European geosciences union (EGU), Vienne, Autriche, du 03 au 08 Avril 2011.

TITLE: Composition of organic matter from prodeltaic sediments during extreme events (Rhone prodelta, France): signature of flood events.

AUTHORS/INSTITUTIONS: Solveig Bourgeois, Audrey M. Pruski, Roselyne Buscail, François Charles, François Lantoine, Gilles Vétion, Béatrice Rivière, Martin Desmalades.

Laboratoire d'Écogéochimie des Environnements Benthiques (LECOB), FRE 3350 CNRS-UPMC, France
Centre de Formation et de Recherches sur l'Environnement Marin (CEFREM), UMR 5110-CNRS-Université de Perpignan, France

PRESENTATION TYPE: Oral

ABSTRACT:
The Rhône River is the major source of freshwater and terrigenous material to the Mediterranean basin. The Rhône prodelta is characterised by high deposition rates and efficient transformation of sedimentary organics, as is typical for River-dominated Ocean Margins.
Yet, despite the obvious importance of prodeltas, the mechanisms governing the fate of organic carbon in these dynamic environments are not fully understood. For instance, the importance of short-term variability in organic matter biogeochemistry is not quantitatively assessed. Part of this variability can be easily explained by the observation that fluvial input is not constant over time, alternating between periods of flood and low river-discharge conditions. However, in spite of the importance of flood events for the delivery of riverine sediments and organic matter to the coastal environment, little is known on the influence of these extreme events on the composition of organic matter in prodeltaic sediments.
The multi-disciplinary program « Climate and Human-induced Alterations in Carbon Cycling at the River seA connection » (CHACCRA) was designed to study the fate of nutrients and organic matter delivered by the Rhône River in the prodelta and its adjacent shelf. The opportunity to study the impact of flood deposits on the Rhône prodelta and adjacent shelf occurred in June 2008, when the Rhône river experienced a major flood event. 14 sediment cores were collected in the prodelta area in order to describe the distribution and composition of the organic matter along the main sediment dispersal system during the flood event. Stations were subsequently revisited in December 2008, one month after the occurrence of a wintry flood event. Down core profiles of bulk parameters (grain size, total nitrogen and organic carbon) were realised to investigate the distribution and location of the flood deposit. In addition, molecular-level proxies (pigments, fatty acids, total and bioavailable amino acids) were used to assess short scale variability in the origin, quality and state of degradation of the organic matter in the sediments. The influence of the flood events on the composition of sedimentary organic matter in the Rhône prodelta and the adjacent shelf will be discussed.

Annexe 3. Co-encadrement du stage de Master 1 de Mathilde Couturier

Quelle est l'influence de la qualité de la matière organique terrigène sur les flux à l'interface eau-sédiment ?

Mathilde COUTURIER, encadrée par Audrey Pruski et Solveig Bourgeois
Observatoire Océanologique de Banyuls, LECOB, 66650 Banyuls/Mer

INTRODUCTION

Dans les sédiments du prodelta du Rhône (Golfe du Lion), la matière organique (MO) d'origine terrestre représente 72 à 99% de la MO totale. Ces apports particulaires fluviatiles sont principalement constitués de débris de plantes vasculaires, mais contiennent également du matériel plus frais comme des lentilles d'eau. Considéré comme réfractaire, le matériel terrigène est néanmoins intensément reminéralisé à l'embouchure du Rhône.

Cette étude a pour objectif de déterminer l'influence de la qualité du matériel détritique terrigène sur l'intensité de sa dégradation dans les sédiments. Des expériences d'enrichissement de sédiment avec 2 types de détritus ont été réalisées en mésocosmes. La reminéralisation bactérienne a été estimée par la mesure de la demande benthique en oxygène (DBO) et la qualité des phytodétritus a été évaluée à partir de dosages biochimiques.

PROTOCOLE

Enrichissement :
Apport de MO pour atteindre **1,5 % de carbone organique** dans les sédiments

Deux sources de phytodétritus utilisées :
- Feuilles de chêne (*Quercus pubescens*)
- Lentilles d'eau (*Lemma minor*)

Analyses élémentaires et biochimiques :
- Mesure CHN
- Dosage des glucides, lipides, protéines
- Dosage des acides aminés disponibles (AAD)

Dispositif expérimental :
- Incubation de 6 carottes de sédiment en circuit fermé, à l'obscurité et à température *in situ*

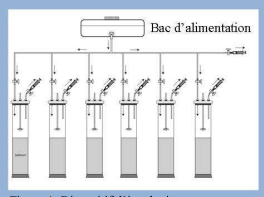


Figure 1: Dispositif d'incubation

- 7 Prélèvements de 50 ml au cours de l'incubation
- Dosage de l'oxygène et de l'ammonium dissous

Calcul des flux :
A partir de la pente de la droite de régression des concentrations corrigées en oxygène en fonction du temps

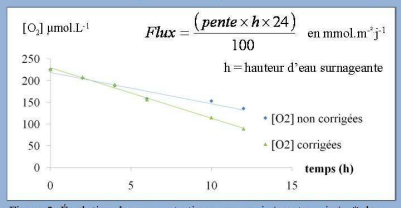


Figure 2: Évolution des concentrations non corrigées et corrigées* dans l'eau surnageante d'une carotte
* La correction se fait en prenant en compte le remplacement de l'eau prélevée par celle du bac d'alimentation

RESULTATS

1 Analyses biochimiques :

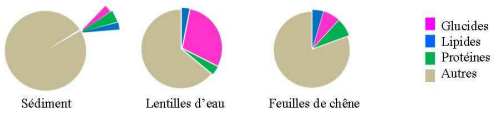


Figure 3: Proportions des fractions protéiques, lipidiques et glucidiques en mg.g^{-1} de PS

- Sédiment : faibles teneurs en glucides, lipides et protéines
- Lentilles d'eau : présence importante de glucides
- Feuilles de chêne : composés en proportion équivalente

2 Influence de deux phytodétritus terrigènes sur la DBO :

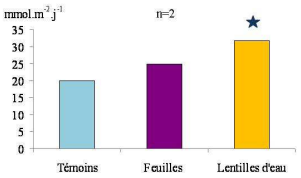


Figure 4 : DBO pour les témoins et les sédiments enrichis
★ significativement différent des témoins

- Effet des feuilles de chêne :
Légère augmentation de la DBO par rapport aux témoins

- Effet des lentilles d'eau :
Augmentation significative de la DBO par rapport aux témoins et aux feuilles de chêne

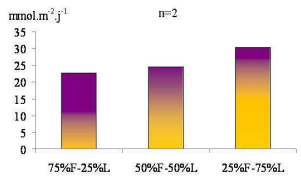


Figure 5 : DBO pour les sédiments enrichis avec un mélange de feuilles (F) et de lentilles d'eau (L)

- Effet des mélanges feuilles de chêne /lentilles d'eau :
Augmentation croissante de la DBO en fonction de la proportion de lentilles d'eau

3 Résultat complémentaire : Flux d'ammonium

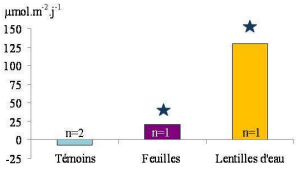


Figure 6: Flux d'ammonium pour les témoins et les sédiments enrichis
★ significativement différent des témoins

- Témoins : Flux dirigés en direction du sédiment

- Effet des enrichissements :
  - Inversion des flux par rapport aux témoins
  - Production d'ammonium plus importante lors de l'ajout de lentilles d'eau

DISCUSSION - CONCLUSION

- Les expériences réalisées montrent que l'effet d'un enrichissement en MO terrigène dépend de la nature du substrat organique ajouté. En effet, les feuilles et les lentilles d'eau ont été apportées en quantité identique, mais seul l'ajout de lentilles d'eau a une influence significative sur les flux d'oxygène et donc sur la reminéralisation de la MO dans les sédiments. Les lentilles d'eau ont également eu un effet plus important sur le flux d'ammonium que les feuilles. Le relargage d'ammonium dans la colonne d'eau serait lié au processus de dégradation de la MO en milieu oxique.

- Une analyse exploratoire (ACP) montre une forte corrélation de la DBO avec les glucides, le ratio AAD/Protéines et la fraction biopolymérique (BPF), deux indices de labilité de la MO. La qualité biochimique de la MO ajoutée serait donc un des paramètres influençant la dégradation de la MO. La corrélation de la DBO avec les glucides, composés considérés réfractaires, est un résultat inattendu. Néanmoins, les glucides présents dans les lentilles d'eau sont sous forme d'amidon, composé simple et aisément dégradable.

- Ces résultats montrent que la qualité biochimique des phytodétritus terrestres, présents dans le prodelta du Rhône, joue un rôle sur la reminéralisation de la MO. La labilité plus importante de certains apports organiques permettrait de stimuler la dégradation du matériel plus réfractaire. Il serait intéressant de réaliser un marquage des sources afin de suivre les cinétiques de dégradation des différents phytodétritus dans les sédiments.

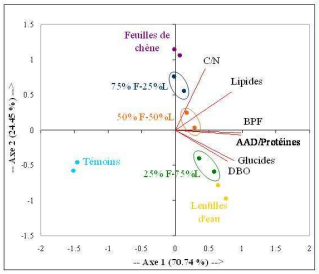


Figure 7 : Mise en évidence des corrélations entre les variables mesurées et les différents enrichissements (ACP)

RÉSUMÉ
Le Rhône est la principale source d'eau douce et de matériels terrigènes vers le bassin méditerranéen. Le prodelta du Rhône est caractérisé par des taux d'accumulation sédimentaire élevés et par une reminéralisation intense de la matière organique sédimentée, ce qui est typique des environnements deltaïques. Une question est soulevée sur le devenir de ces grandes quantités de carbone organique délivrées par le fleuve vers le milieu marin et en particulier leur impact sur les communautés microbiennes benthiques et l'intensité du recyclage de la matière organique. Le programme multi-disciplinaire «Climate and Human-induced Alterations in Carbon Cycling at the River seA connection» (CHACCRA) a été conçu pour étudier le devenir des éléments nutritifs et de la matière organique délivrée par le Rhône sur la marge continentale adjacente. Lors de quatre campagnes de terrain réalisées en avril 2007, mai 2008, décembre 2008 et juin 2009, des carottes de sédiments ont été prélevées à l'embouchure du fleuve et sur le plateau adjacent. La contribution des apports continentaux et leur distribution ont été étudiées à l'aide de paramètres globaux (granulométrie, azote total et carbone organique), tandis que les descripteurs moléculaires (pigments, acides gras, acides aminés totaux et biodisponibles) ont permis de déterminer l'origine, et d'évaluer la qualité ainsi que l'état de dégradation de la matière organique dans les sédiments. La structure de la communauté bactérienne a été caractérisée par la technique de polymorphisme de conformation des simples brins par électrophorèse capillaire (CE-SSCP). Ces travaux mettent en évidence des gradients d'origine et de qualité depuis l'embouchure vers le large. De plus, l'influence des événements de crue est clairement visible dans les sédiments, et les signatures biochimiques des dépôts sont différentes selon le type de crue. Enfin, l'incubation des sédiments a permis d'évaluer la dégradabilité en condition oxique de la matière organique sédimentaire à l'embouchure et de montrer que la fraction labile était très réactive à la dégradation.

MOTS-CLÉS: Matière organique sédimentaire, Prodelta du Rhône, Biomarqueurs, Structure des communautés bactériennes, Evénements de crue, Dégradation de la matière organique.

ABSTRACT
The Rhône River is the major source of freshwater and terrigenous material to the Mediterranean basin. The Rhône prodelta is characterised by high deposition rates and efficient transformation of sedimentary organics, which is typical for deltaic environments. This raised the question of the fate of these large quantities of organic carbon, delivered by the river to the coastal marine environment, and particularly the impact on benthic microbial community and organic matter recycling efficiency. The multi-disciplinary program « Climate and Human-induced Alterations in Carbon Cycling at the River seA connection » (CHACCRA) was designed to study the fate of nutrients and organic matter delivered by the Rhône River in the prodelta and its adjacent shelf. Sediment cores were collected in the Rhône river mouth and the distal area during four field campaigns (April 2007, May 2008, December 2008 and June 2009). Bulk parameters (grain size, total nitrogen and organic carbon) were analysed to investigate the distribution gradient and location of the flood deposit. In addition, molecular-level proxies (pigments, fatty acids, total and bioavailable amino acids) were used to assess the origin, quality and state of degradation of the organic matter in the sediments. Bacterial community structure was characterised using capillary electrophoresis-single strand conformation polymorphism (CE-SSCP) procedure. This work revealed gradients of origin and quality of organic matter from the river mouth to the open sea. Moreover, the influence of flood events is clearly visible in the nearshore sediments and the biochemical signatures of the deposits are specific to the type of flooding. Finally, the oxic degradation of sedimentary organic matter was assessed experimentally on sediments from the river mouth incubated 40 days at the laboratory. This experiment underlines the high biochemical reactivity of the organic matter labile fraction.

KEY WORDS: Sedimentary organic matter, Rhône prodelta, Biomarkers, Bacterial community structures, Flood event, Organic matter degradation.