HAL
open science

Origine, distribution et réactivité de la matière organique associée aux lobes terminaux du système turbiditique du Congo

Elsa Stetten

To cite this version:

Elsa Stetten. Origine, distribution et réactivité de la matière organique associée aux lobes terminaux du système turbiditique du Congo. Géochimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066448 . tel-01321547

HAL Id: tel-01321547

https://theses.hal.science/tel-01321547v1

Submitted on 26 May 2016

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.

Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité Biogéochimie marine

Ecole doctorale Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement (ED 398)

Origine, distribution et réactivité de la matière organique associée aux lobes terminaux du système turbiditique du Congo

Par Elsa STETTEN

Présentée et soutenue publiquement le 24 novembre 2015

Devant un jury composé de :

François Baudin	(ISTeP, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6)	Directeur de thèse
Audrey Pruski	(LECOB, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6)	Co-directrice de thèse
Gert. J. De Lange	(Faculté de Géosciences, Université d'Utrecht)	Rapporteur
Armelle Riboulleau	(LOG, Université de Lille I)	Rapporteur
Sylvie Derenne	(CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6)	Examinatrice
Philippe Kerhervé	(CEFREM, Université de Perpignan-via Domitia)	Examinateur
Christophe Rabouille	(LSCE, Gif sur Yvette)	Invité

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Je dédie ce manuscrit à ma petite sœur, Lucie.

Qu'il t'apporte encouragement et motivation pour les trois prochaines années qui t'attendent !

Remerciements

J'ai attendu la dernière minute pour écrire ces paragraphes, en pensant que les mots viendraient plus facilement, voir tous seuls ; mais à ce stade, je ne sais toujours pas ni par qui, ni par quoi commencer ! Je vais donc essayer de suivre un ordre à peu près chronologique, pour retracer mon parcours au sein du projet Congolobe, afin d'adresser mes remerciements aux personnes que j'ai rencontré durant ces années, et qui, par leur soutien et leur collaboration, ont contribué de près comme de loin à l'accomplissement de ce travail.

Tout d'abord, je tiens à remercier Christophe Rabouille, chef du projet Congolobe pour m'avoir permis d'intégrer le projet depuis janvier 2012 dans le cadre de mon stage de M2. A l'époque, j'étais loin d'imaginer que ce stage me mènerai jusqu'à l'obtention du grade de docteur.

C'est donc avec une certaine émotion que j'adresse mes remerciements à Jean-Louis Reyss, sans qui ce stage n'aurai pas été le même. Ce fut un plaisir de travailler avec toi et par la même occasion de continuer à venir empiéter sur les plates bandes du LSCE pour achever ce que nous n'avions pas terminé durant la première année de la thèse.

C'est avec une émotion encore plus forte que j'adresse mes remerciements à François Baudin. Merci d'avoir été présent tout au long de la thèse et ce, malgré toutes tes responsabilités. J'ai apprécié ton soutien, l'efficacité avec laquelle tu travailles et cette façon que tu as eu de toujours m'amené à en faire plus. Ce fut un honneur de travailler avec toi et j'espère mettre prochainement à profit ce que tu m'as transmis, même au bout du monde.

Je tiens aussi à remercier Audrey Pruski, co-directrice de cette thèse pour m'avoir donné la chance d'intégrer le LECOB et pour m'avoir transmis des connaissances sur la langue française et anglaise ainsi que sur les acides gras. Merci aussi de m'avoir permis d'encadrer le stage de Haolin et de t'assister dans l'UE FLUMECO, ce fut une expérience enrichissante.

Je tiens aussi à remercier tous les autres membres du projet Congolobe, avec une mention particulière, pour Bernard Dennielou. Tu m'as carrément fait découvrir la sédimentologie ! Et oui il y a un début à tout ! Tes nombreux conseils pour interpréter les cartes bathymétriques et les faciès sédimentaires m'auront été d'une aide précieuse. Merci aussi d'avoir répondu présent, à chaque fois qu'il fallait avancer sur le papier.

Je remercie vivement les membres du jury en commençant par Gert de Lange et Armelle Riboulleau qui me font l'honneur d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie aussi Sylvie Derenne et Philippe Kerhervé d'avoir accepté d'être examinateurs le jour de ma soutenance.

Cette thèse n'aurai pas pu voir le jour sans toute l'aide technique que j'ai reçu ni sans les collaborations que j'ai pu effectuer :

Je tiens à remercier Florence Savignac pour l'aide qu'elle m'a apporté sur les mesures de carbone total au LECO.

J'adresse aussi mes remerciements à Gilles Vétion qui m'a apporté une aide très précieuse! Merci pour ton implication dans les tentatives de manip' que j'ai voulu lancer et pour tous les conseils que tu as pu me donner lorsque nous travaillions à extraire les acides gras dans ce

tout petit labo. Merci aussi d'avoir assuré sur le traitement des chromatogrammes, j'ai gagné 4 mois de thèse… ;).

Merci à Karine Charlier et à Philippe Martinez pour avoir effectuer les mesures de composition globale et isotopiques de l'azote et du carbone.

Merci à Johan Schnyder pour avoir effectué les analyses de palynofacies et aussi pour m'avoir aidé à interpréter les résultats !

Merci à Alexandre Lethiers pour m'avoir aidé à réaliser les illustrations de la thèse et des papiers.

Merci à Arnaud Huguet d'avoir bien voulu collaborer avec moi sur les analyses des tétraéthers. Ce fut un plaisir de venir travailler avec toi à l'étage d'en dessous !

Merci à Haolin Wang, nous aurons bien fait avancer mon travail toutes les deux ! J'espère ne pas t'avoir trop épuisé !

Un grand merci à Jennifer Guarini, sans qui, mon premier papier n'aurai peut être pas aussi bien aboutit… ! Ton aide m'aura été d'un grand soutien dans tous ces moments ou je me suis retrouvée seule, confrontée à mon English overbose !

Merci aux directrices des équipes, Catherine Homberg (ISTeP) et Nadine Lebris (LECOB) de m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires.

Merci à Dovy Tristani et à Sandrine Gay pour m'avoir accompagné dans toutes les démarches administratives que j'ai du réaliser durant ces trois ans. Je pense que sans vous, les choses auraient été plus compliquées!

Enfin, merci au restant du personnel de l'ISTeP et du LECOB que je n'aurai pas cité.

Un p'tit paragraphe spécialement dédicacé à ma « team » des nouveaux, anciens, doctorants - et - permanents ;) de Banyuls ! J'étais encore avec vous il y a deux semaines, rappelez-vous, mobilisation de la terrasse du Corsaire… !! Pour beaucoup vous êtes devenu des amis, et je vous souhaite à tous de bien terminer votre aventure sur Banyuls, de vous éclater en post-doc, au chômage ou en voyage. Et bien entendu, vous savez ou on vous attendra avec Brian… !

Merci à Sandrine tes cheveux ont fini par bien pousser, j'le savais !! Non, sans rire, merci pour nos innombrables discussions, sur tout et rien, et sur tu sais quoi… ! Bon courage pour la fin ! Merci à Marine cat-sitter favorite de Peper ; « *fttfffffttftttttftt* [1]» à Marc ; merci à Hugo et Océane que du bonheur de vous connaitre ; merci à Remy et Tatiana, que j'imagine déjà avec des chapeaux de cowboys ; merci à Matthieu, prends bien soin du basilic ! Merci à Margot, je vous souhaite que du bonheur à ta mini toi et à Mika ; Céline, je vous souhaite plein de belles choses à toi et à ta famille qui bientôt s'agrandira ! Merci à Audrey pour m'avoir fait gouté aux joies du festival des travailleurs catalans !, à mon tour de te faire découvrir la vie mouvementée d'une parisienne ; merci à Mareike pour tes nombreux retours parmi nous et pour ton aide en anglais… !!! Merci à Mariana et à Matthias vous m'avez fait bien rire ; merci à « Hugo B de boule d'amont » (ca sonne bien !!) ; merci à Nathalie (spéciale dédicace au foie d'agneau trop cuit !) ; merci à Anne So, c'est fort dommage que tu ne sois pas resté plus

---

[1] *Du langage Myrmecophaga tridactyla : « chinch-chinch »*

longtemps parmi nous, ils nous en restaient des randos à se faire ! et enfin, merci à Marlène, qui au final, est la seule stagiaire (à part Haolin) à qui j'aurai vraiment parlé… Et bah j'ai envie de dire heureusement et « you know why ».

Je tiens aussi à remercier les doctorants du campus Jussieu avec qui j'aurai passé moins de temps mais avec qui ça aura été un plaisir de déjeuner, et de prendre, parfois, une pause clope. Merci à Sindbad, Marie, Lucile, Quentin et à Romain mon voisin de bureau !

Je tiens aussi à remercier les membres de ma famille en commençant par mes parents. Vous y êtes pour beaucoup dans les passions qui m'animent depuis mon enfance, et qui font que bientôt, votre fille sera docteur dans le domaine de l'environnement marin !

Merci à ma mère de m'avoir écouté, soit lorsque tout allait bien, soit lorsque tout allait mal !

Merci à mon père, qui a prévu de traverser la moitié du globe pour venir assister à ma soutenance et pour avoir su trouver les mots qu'il fallait lorsque les choses allaient moins vite ou moins bien que ce que j'aurai voulu.

Merci à mes grands-mères qui m'ont beaucoup encouragé durant cette thèse. Marie-ange, merci pour l'intérêt que tu as porté à mes travaux tout au long de ces 3 ans ! Lise, merci pour ton soutien et tes nombreux appels pour savoir où j'en étais et aussi où j'étais !

Merci à ma Lulu, prends bien le relai ;). Sur ce point je ne me fais pas de soucis, tu vas cartonner !

Je dois énormément à l'homme de mon cœur, « *mon titi* », mon Brian. Merci de m'avoir chouchouté durant ces années, et surtout, d'avoir tenu bon jusqu'à la fin de la rédaction. Merci de m'avoir préparé mes petits plats de tous les jours, merci de m'avoir aidé à relativiser lorsque la thèse prenait le dessus sur notre vie de tous les jours, merci de m'avoir encouragé à aller de l'avant ! Là dessus, tu as été vraiment top, et je m'en rends compte seulement aujourd'hui. Tu m'as aidé à grandir durant ces trois ans, comme tu as toujours su le faire, et, je suis sûre, que là on nous partons, nous accomplirons de grandes et belles choses. Le plus important, toujours ensemble !

Un énorme merci à Annick ta maman qui m'a aussi apporté un grand soutien. Tu es une personne formidable d'une gentillesse presque inégalable ! Je suis fière d'avoir mis un bon pied dans votre famille.

Sommaire

CHAPITRE 1: Introduction Générale 1

CHAPITRE 2: La matière organique particulaire dans l'environnement marin 11

2.1 La production marine 13

2.2 Evolution de la matière organique particulaire marine dans la colonne d'eau. 14

2.3 Transferts de matière organique terrestre en milieu océanique 15

2.3.1 La production autochtone 15

2.3.2 Les apports terrigènes en milieu marin 16

2.4 La préservation dans les sédiments marins 16

2.4.1 Modalités d'export du matériel particulaire par les grands fleuves. 19

2.4.2 Association avec la matrice minérale 21

2.5 Caractérisation de la matière organique 23

2.5.1 Composition élémentaire et isotopique 23

2.5.2 Composition moléculaire et biomarqueurs lipidiques 25

CHAPITRE 3: Contexte environnemental, géologique et biogéochimique de la zone d'étude33

3.1 Le fleuve Congo 35

3.1.1 Couverture du bassin versant et contexte hydrologique 35

3.1.2 Flux particulaire 38

3.1.3 Contribution au cycle du carbone 39

3.1.4 Caractérisation biogéochimique du matériel organique particulaire du fleuve au pool Malebo 41

3.2 Les régimes de production des eaux de surface de l'océan Atlantique Sud 44

3.3 Le système turbiditique du Congo: éléments de géologie 47

3.3.1 L'éventail sous-marin du Congo 47

3.3.2 Du canyon au complexe des lobes 49

3.3.3 Le complexe des lobes distaux 50

3.3.4 Quelles distinctions temporelles entre le complexe des lobes récent et ancien ? .51

CHAPITRE 4: Approches méthodologiques 55

4.1 Le projet Congolobe et les campagnes océanographiques 57

4.1.1 Rappel des objectifs du projet Congolobe 57

4.1.2 Les campagnes 58

4.2 Les sites étudiés et les échantillons sélectionnés 60

4.2.1 Le site A 60

4.2.2 Le site F 62

4.2.3 Le site C 63

4.2.4 Le site D 64

4.2.5 Le site B 64

4.2.6 Le site E 65

4.3 Les échantillons 66

4.3.1 Les carottes sédimentaires 66

4.3.2 Les échantillons de références terrestres et marins 68

4.4 Méthodologies 70

4.4.1 Les analyses physiques 70

4.4.2 Les analyses géochimiques 72

CHAPITRE 5: Organic matter characterization and distribution in sediments of the terminal lobes of the Congo deep-sea fan: evidence for the direct influence of the Congo River 83

Keywords: 86

Abbreviations: 86

Highlights: 86

Graphical abstract: 87

Abstract 88

5.1 Introduction 89

5.2 Hydrological, geological and biogeochemical settings 91

5.3 Materials and methods 93

5.3.1 Coring sites 93

5.3.2 Sampling strategy 94

5.3.3 Porosity and grain size analysis 94

5.3.4 Carbon and nitrogen analysis 95

5.3.5 Palynofacies determinations 97

5.3.6 ^{137}Cs measurement 98

5.4 Results 98

5.4.1 Characteristics of the deposits at the sediment interface (sites A, F, C and B), recent lobe complex 98

5.4.2 Site E 99

5.4.3 Long core (COL-C-CS-06) at site C 106

5.5 Discussion 106

5.5.1 Organic carbon content and sources in the recent lobe complex 106

5.5.2 Organic matter alteration during the transport along the turbiditic channel 111

5.5.3 Organic matter deposition and distribution in lobe sediments 113

5.5.4 Assessment of terrestrial OM accumulation rate at site C 115

5.5.5 OM preservation and fate in lobe sediments 116

5.6 Conclusion 117

5.7 Acknowledgements 118

5.8 Supplementary data 119

CHAPITRE 6: Organic matter sources and preservation in sediments from the terminal lobe complex of the Congo deep-sea fan: new insights from lipid biomarkers and dual isotope signatures of fatty acids. 127

Keywords: 130

Highlights: 130

Abstract 131

6.1 Introduction 132

6.2 Study area 134
6.2.1 The Congo River 134
6.2.2 Pelagic primary productivity in the Angola Basin 136
6.2.3 The Congo deep sea fan and the distal lobe complex 136
6.3 Material and methods 138
6.3.1 Sample selection 138
6.3.2 Lipid biomarker analysis 138
6.3.3 Statistical analyses and data treatment 140
6.4 Results 143
6.4.1 BIT index 143
6.4.2 Fatty acid composition and concentrations in sediment cores from the lobe complex 144
6.4.3 Fatty acid composition and concentrations in the end-member samples 146
6.4.4 Partial Least Squares - Discriminant Analysis of the fatty acid dataset 147
6.4.5 Exploratory analysis of the relationships between sediment layers and selected proxies of quality and quantity: confrontation between processes and sites 147
6.5 Discussion 149
6.5.1 Inputs of fatty acids to the Congo deep-sea fan 149
6.5.2 Origins of the sedimentary organic matter in the lobe complex turbiditic system 152
6.5.3 Degradation and preservation processes in sediments 160
6.6 Conclusion 166
6.7 Acknowledgements 166
6.8 Supplementary data: 168
CHAPITRE 7: Discussion générale 171
7.1 Teneurs et origines du carbone organique dans les sédiments 174
7.1.1 Les concentrations en carbone organique 174
7.1.2 Les sources de matière organique dans les sédiments 175
7.2 Etude comparée de l'évolution du signal terrestre avec l'éloignement à la côte. 185

7.3 Homogénéité de la distribution de la MO dans le complexe des lobes: une question d'échelle? 189

7.3.1 La distribution des paramètres globaux de la MO dans les sédiments à l'échelle du complexe. 189

7.3.2 La distribution de la MO dans les sédiments du site C 192

7.3.3 Contribution des débris végétaux dans l'hétérogénéité de la distribution de la MO. 193

7.4 Devenir de la matière organique dans les sédiments 197

7.4.1 Le site E comme témoin temporel 197

7.4.2 Balance entre enfouissement et recyclage, implications pour la préservation de la MO. 197

7.4.3 Accumulation turbiditique et limitation du temps d'exposition à l'oxygène comme facteur principal de préservation de la MO 201

7.4.4 Impact d'une oxydation à long terme sur le devenir de la MO 202

CHAPITRE 8: Conclusion générale 207

Bibliographie 213

Annexes 237

Liste des figures

Figure 1-1. Représentation schématique simplifiée des objectifs du projet Congolobe en relation avec les objectifs de la thèse (encadrés en rouge). Modifié d'après congolobe.org 5

Figure 2-1. Flux de C_{org} et des classes de différents composés organiques rapportés à la production planctonique initiale de surface en mmol C_{org}. $m^{-2}.j^{-1}$ (gauche). Evolution du pourcentage en C_{org} contenus dans chacun de ces composés le long de la colonne d'eau, Océan Pacifique Equatoriale (droite). D'après Lee et al. (2004). 14

Figure 2-2. Relation entre la quantité de C_{org} préservé dans les sédiments et les vitesses de sédimentation associées à différents environnements marins. Les sédiments des marges continentales contiennent une proportion importante de C_{org} préservé. Cette quantité est inférieure à la quantité de carbone préservé dans certains sédiments océaniques (d'après Aller, 1998)..... 18

Figure 2-3. Les cinq grands systèmes fluviatiles de dispersion sédimentaire. A gauche, les zones d'accumulation des particules fines sont figurées en rouge. A droite, les taux d'accumulation sédimentaire sur 1 siècle sont renseignés (Walsh et Nittrouer, 2009)..... 20

Figure 2-4. Relations entre le % C_{org} et la surface d'adsorption spécifique de différentes classes de taille de particules prélevées dans le fleuve (triangle) et le delta (rond) de l'Amazone. Les symboles pleins représentent les valeurs obtenues pour l'ensemble des particules ; les symboles vides représentent les résultats pour les particules < 63µm (d'après Keil et al. (1997)). 22

Figure 2-5. Illustration des différentes formes d'AG rencontrées dans l'environnement et des méthodes d'extraction requises pour les étudier. Les AG « libres » sont directement extractibles dans les solvants organiques alors que la récupération des AG « combinés » nécessite une étape d'hydrolyse effectuée en milieu basique ou acide. Les structures moléculaires de différentes formes d'acides gras libres sont représentées. Un acide gras simple est composé d'un acide carboxylique et d'une chaine aliphatique dont le nombre d'atome de carbone est généralement compris entre 4 et 36. La chaine carbonée peut présenter une ou plusieurs insaturations. La combinaison entre un groupement glycérol et trois acides gras distincts donne un triglycéride, un lipide relativement courant..... 26

Figure 2-6. Structure des GDGTs ramifiés et du crenarchéol qui appartient à la famille des GDGT isoprénoïdes. Le calcul du BIT index fait intervenir les molécules entourées en rouge et bleu. 29

Figure 3-1. Localisation du bassin versant et de l'éventail sous-marin (deep-sea fan) du fleuve Congo. La cuvette congolaise, quelques affluents du fleuve ainsi que la région des lobes sous-marins sont représentés (carte adaptée de Baudin et al., 2010)..... 35

Figure 3-2. Evolution annuelle du débit moyen mensuel ($m^3.s^{-1}$) et de la décharge sédimentaire totale ($mg.l^{-1}$) du fleuve Congo à Brazzaville (période 2006 à 2010, d'après

Laraque et al., 2013). Les faibles concentrations en particules ainsi que le régime hydrologique stable traduit par une faible évolution du débit au cours de l'année sont des caractéristiques propres au fleuve Congo. 37

Figure 3-3. Cartes de l'Afrique présentant le positionnement du bassin versant du Congo et certaines de ses caractéristiques géographiques (Jones et al., 2013). 38

Figure 3-4. Cartographie du contenu en C_{org} des sols de l'Afrique (Jones et al., 2013). 40

Figure 3-5. Carte du pool Malebo indiquant la position des stations d'échantillonnage du fleuve citées dans le Tableau 3-2. La station hydrologique de Kinshasa constitue le site de référence utilisé dans le cadre de cette thèse. 41

Figure 3-6. Carte de l'Afrique et du bassin de l'Angola montrant (1) certains courants de surface, (2) les zones d'upwellings (d'après Schefuss et al., 2004) et (3) l'étendue du panache chlorophyllien du fleuve Congo et les valeurs de production primaire associées (seawifs.gsfc.nasa.gov). CA : courant de l'Angola ; CCB : courant côtier du Benguela ; Front AB : front Angola-Benguela. 45

Figure 3-7. Evolution de la teneur en chlorophylle a et en COP dans le panache du fleuve (Cadée, 1978) et relation avec les concentrations en sels nutritifs (Vangriesheim et al., 2009) illustrant la zone de forte productivité aux alentours d'une salinité de 30 ‰ (~ 250 km des côtes). 47

Figure 3-8. Structure générale du système turbiditique du Congo et localisation des lobes sous-marins (Savoye et al., 2009). 48

Figure 3-9. Bathymétrie et profil du canyon et du chenal actif méandriforme (Babonneau et al., 2002). 49

Figure 3-10. Imagerie sonar EM12 du complexe des lobes récent. Cinq lobes d'âges différents sont visibles sur ce complexe, le lobe n° 1 est le plus ancien et le lobe n°5 est le plus récent (Babonneau, 2002). Les pointillés délimitent un complexe de lobes ancien et déconnecté du chenal actif sur lequel le paléo-chenal est encore visible. 51

Figure 3-11. Profils de ^{137}Cs pour les lobes n°2, 5, 3 et le complexe déconnecté (Stetten, 2012). 52

Figure 4-1. Schéma récapitulatif des périodes d'échantillonnage et des moyens à la mer déployés pour étudier le complexe des lobes. Ce schéma indique aussi les équipes scientifiques qui ont pris part au projet. 59

Figure 4-2. Carte bathymétrique générale de la région du complexe des lobes rappelant sa position distale sur l'éventail et indiquant la position des sites échantillonnés durant WACS et Congolobe. La localisation du complexe des lobes « récent » et du complexe des lobes « abandonné » par rapport au chenal actif (youngest channel) et au chenal déconnecté (previous channel) est clairement visible. 60

Figure 4-3. Carte microbathymétrique de la station A indiquant la dynamique des courants de turbidité et du dépôt des particules sur les levées ainsi que la position des carottes analysées. Les photographies des carottes échantillonnées sont présentées en annexe. 61

Figure 4-4. Carte microbathymétrique de la station F montrant que le chenal est considérablement plus large par rapport au site A et indiquant la position de la carotte analysée. Les photographies des carottes échantillonnées sont présentées en annexe..... 62

Figure 4-5. Carte microbathymétrique de la station C indiquant la position des carottes analysées. Le chenal n'est quasiment plus observable à ce site, mais des structures s'apparentant à des levées sont tout de même visibles. Les photographies des carottes échantillonnées sont présentées en annexe..... 63

Figure 4-6. Carte bathymétrique des stations B et E indiquant la position des carottes. Les photographies des carottes échantillonnées sont présentées en annexe. 65

Figure 4-7. Récapitulatif des méthodes d'analyses employées dans la thèse. 71

Figure 4-8. Comparaison du %N avant et après décarbonatation (à droite) et comparaison du % N décarbonaté avec le $\%C_{org}$ (à gauche). Analyses effectuées sur des échantillons de la carotte COL-C-CS-06. 73

Figure 4-9. Protocole d'extraction des tétraéthers de glycérols. 75

Figure 4-10. Protocole d'extraction des acides gras. 77

Figure 5-1. The study area is located on the Congo deep-sea fan, about 760 km offshore from the mouth of the Congo River, in the abyssal southeastern Atlantic Ocean. (a) Lobe area is at the distal end of the active channel (red), KZAI cores data are from Baudin et al. (2010). (b) Enlargement of the area where the five sites analyzed in this study are mapped on a high resolution view of the lobe area (modified from EM12 sonar imagery; Savoye et al., 2000 and Babonneau, 2002). The recent lobe complex covers 3000 km2 and represents ca. 1 % of the total Congo deep-sea fan area (Savoye et al., 2000). The northern lobe complex is older (Babonneau, 2002). Similar, older buried lobe complexes have been mapped all over the Congo deep-sea fan at the termination of abandoned channels (Droz et al., 2003 and Marsset et al., 2009). (c) Locations for POC biogeochemistry samples and data for terrestrial end member materials collected at the entrance to the Malebo Pool (Mariotti et al., 1991) and Kinshasa-Brazzaville station downstream (Spencer et al., 2012). 92

Figure 5-2. Geochemical and grain size data for all cores from each site presented in Table 5-1 and Table 5-2. 103

Figure 5-3. ^{137}Cs profiles measured on cores from sites A, C, B and E..... 104

Figure 5-4. Microscope imagery of palynofacies slides from materials collected at site E (abandoned zone) and at site A-levee (recent or active zone). a) illustrates the horizon 1-2 cm in which amorphous OM of grey color dominates, indicating that amorphous OM is not well preserved. There are also residual phytoclasts that are not well-preserved suggesting a minor

terrestrial contribution. b) illustrates horizon 16-19 cm where dominant particles are higher plant debris of various sizes, the ligno-cellulosic debris presents discernible vegetal fiber. Marine palynomorphs also occur. c) illustrates the last horizon where terrestrial contribution is clearly high with well-preserved higher plant debris. d) illustrates the presence of AOM observed for the site A on the levee for the horizon 0.5-1 cm. AOM has a more orange color when compared to the surface sediment AOM observed at the site E. Images e) and f) show the enrichment in well-preserved terrestrial OM at site A for the horizon 16-19 cm (cell wall structures are obvious features in continental-derived material), as observed in horizon 19-22 cm at site E (illustrated in image c). 105

Figure 5-5. Evolution of the turbiditic deposits, porosity, % OC, C:N, δ13Corg, and 137Cs in the long core from site C indicating the high homogeneity in distribution of OC along the sediment column and the high, short time scale of deposits. Between 0 and 170 cm, there are 12 turbidites when taking into account the silty-clay intervals (the "T" indicates a single turbiditic deposit). Between 170 and 408 cm, there are silty-clay intervals, one fine sand interval and slump deformation structures which are not visible at the scale of the figure. Between 408 and 611 cm, silty-clay intervals are always present with clay clasts and numerous plant debris. Between 611 and 698 cm we identified a block of compacted clay, inclined layers at 30° (interpreted as a transported block). Between 698 cm to the base of the core, silts to very fine sands dominate and are rich in plant debris. Plant debris were observed throughout the entire core. 107

Figure 5-6. Relation between the OC content in the cores from all five sites and the $\delta^{13}C$ results. Filled symbols are for material from the sites in or near the active channel, the crosses are from the OM collected in an area not currently undergoing active deposition (site E). The values from the distal area (site C) are enclosed by the oval shape and lie at the upper end of the range. The terrestrial end member for coarse POM (CPOM) and fine POM (FPOM) are reported (star symbols, Spencer et al., 2012). The marine limit for $\delta^{13}C$ is also shown (grey bar on right). The marine OM δ^{13}Corg end-member was selected based on the range of data reported from the Gulf of Guinea (Fischer et al., 1998, Baudin et al., 2010 and Biscara et al., 2011)..... 109

Figure 5-7. Relationship between stable isotopes of nitrogen and carbon measured on OM in all the cores analyzed (n=94). The majority of points are tightly clustered and associated with the deep-sea fan environment; these have isotopic signatures typical of C3 plants. Each box is constructed with data from different sources. Congo River data are from Mariotti et al. (1991) and Spencer et al. (2012). "Active zone" illustrates the recent lobe complex where turbiditic inputs dominate (data from this study and Baudin et al. (2010)). "Abandoned zone" illustrates the northern lobe complex and other parts of the Congo deep-sea fan where pelagic inputs dominate (data from this study, Holmes et al. (1996), Müller et al. (1994) and Schefuss et al. (2004)). The northern lobe complex straddles the two boxes. The (0-7 cm) horizons from site E are in the abandoned zone box (these horizons are in red), the horizons (7-10 cm) and (10-13 cm) are located at the transition between the two boxes. The deeper horizons (13-22 cm) are present in the recent lobe complex box. Marine POM data are from Tyson (1995), Meyers

(1997), Fischer et al. (1998) and Schefuss et al. (2004). The arrow at the top indicates the direction of expected decreasing contribution by terrestrial OM. 114

Figure 6-1. (a) General map of the sampling locations where the Malebo Pool [1] constitutes the terrestrial reference according to Spencer et al. (2012). (b) General map of the lobe complex area [3] with location of the study sites: A, F, C and B are located on the "recent lobe complex"; E is located on the "abandoned lobe complex". (c) Conceptual scheme presenting the tree distinct locations considered in this study and the processes affecting POM during the turbiditic transfer from the Malebo Pool to the lobe complex (in red) and marine POM before and during the pelagic export (in blue). *Marine POM consists in a mixture of phytoplankton, heterotrophs, derived metabolites and exudates. The bathymetric profile has been reconstructed according to the study of Babonneau (2002) and illustrates the real distance covered by turbidites along the meandering active channel from the submarine canyon to the lobe area. 135

Figure 6-2. Fatty acid yield and composition ($mg.g^{-1}OC$) for surface sediments from the lobe complex and from the Malebo Pool. 146

Figure 6-3. PLS-DA result plots. (a) Correlation circle and variable projection (X: FAs contributions and Y: locations) on the two first components of the model. Fatty acids in blue have VIP < 1, Fatty acids in red have VIP >1. VIP > 1 means that they are good discriminant variables in the analysis. (b) Samples projection plot on the two first components of the model. 148

Figure 6-4. PCA-CAH results: (a) score plot (samples) and (b) loading plot (quantitative variables) for the two first components of the analysis (78.15% of the total inertia of the dataset). The grouping of the samples (a) is based on the CAH results. 150

Figure 6-5. Exponential relationships between $\delta^{13}C_{org}$ and VLC-FAs in lobe complex sediments showing the different origins that they reflect (circle symbols). The temporal evolution of the concentration of these compounds is illustrated by the site E (triangle symbols). The recent lobe complex sediments and the deeper layers from the northern lobe complex (site E) present similar concentrations of VLC-FAs arguing for a long term preservation of these compounds. 156

Figure 6-6. Fatty acid compositions in the three distinct locations considered in the study (Malebo Pool, sea water and lobe sediments). VLC-FAs are indicative of land plant OM, BAFAs reflect past or actual microbial activity, and SC-FAs are often seen as marine inputs even if they are also present in bacteria or plant (see references in Table 6-4). 158

Figure 6-7. Linear relationship between $\delta^{13}C_{org}$ and BIT index in lobe complex sediments indicating that most of the organic carbon is derived from soil in lobe complex sediments. 159

Figure 6-8. Conceptual representation of the different depositional scenarios occurring in abandoned (case n°1) and recent (case n°2) lobe complexes. Particle dynamic is related to the differences in deposition patterns between the different sites and affects directly the oxygen exposure time of the POM. At site E, particles are mostly composed of marine OM and are

deposited at slow rates explaining the strong oxidation of the OM. In recent lobe complex, the particle dynamic is complex and is governed by the frequent deposition of turbidites that leads to resuspension events. The post turbiditic sedimentation could explain the presence of a fluffy and oxidized surface layer. 163

Figure 7-1. Carte de localisation des différentes études biogéochimiques réalisées à proximité ou dans l'éventail sous marin du Congo. * Hopmans et al. (2004) et Weijers et al. (2014) travaillent sur les mêmes prélèvements que Schefuss et al. (2004). Les sites Anker constituent les références terrestres pour Müller et al. (1994), Holmes et al. (1996), Schefuss et al. (2004) et Hopmans et al. (2004). 173

Figure 7-2. Teneurs en C_{org} et contributions terrestres des sédiments superficiels prélevés à différents sites du complexe des lobes récent et déconnecté (site E). Les notions de gradients sont figurées par des flèches. Le gradient temporel montre la transition des apports. Le gradient spatial pourrait expliquer que les concentrations au site C soient supérieures. *Le site E présente des $\%C_{org}$ et des $\delta^{13}C_{org}$ significativement différents de ceux de tous les autres sites. 175

Figure 7-3. Illustration de la similitude des relations exponentielles obtenues entre le $\%C_{org}$ et les AG > 24C avec le $\delta^{13}C_{org}$ des sédiments. Les références marines et terrestres sont données à titre indicatif. Elles correspondent aux concentrations en AG > 24C mesurées en fonction de la valeur isotopique déterminée pour la MOP du fleuve et pour la MOP marine. 177

Figure 7-4. Diagramme IO/IH illustrant les trois types de MO identifiés dans les sédiments des lobes par l'approche Rock-Eval (Baudin et al., en prep.) à différentes échelles (carrés: MTB échelle centimétrique ; triangles : CS échelle métrique ; ronds : CT ROV échelle centimétrique). 179

Figure 7-5. Comparaison des concentrations en AG libres et combinés obtenues sur quatre échantillons (site C). 182

Figure 7-6. Distribution du pourcentage en C_{org} marin (à gauche) et terrestre (à droite) dans les sédiments de surface de l'éventail sous-marin du Congo (cadre en pointillés). Une estimation du pourcentage de C_{org} terrestre et marin calculé sur la base d'un modèle de mélange binaire ($\delta^{13}C$, end-members -27‰ et -20‰), a révélé que les teneurs élevées en C_{org} terrestre restent concentrées dans les zones impactées par le panache du fleuve alors que le C_{org} marin alimente une plus vaste surface. (D'après Schefuss et al., 2004). Les données acquises dans cette thèse on été ajoutées sur la carte en bleu. 186

Figure 7-7. Relations entre le % C_{org}, le rapport C :N et le $\delta^{13}C_{org}$ et les caractéristiques granulométriques des sédiments (le grain moyen à gauche et le % de fraction fine à droite). 190

Figure 7-8. Distribution des faciès sédimentaires et du % C_{org} dans des carottes longues prélevées aux sites A, F et B (d'après Baudin et al., en prep.). 191

Figure 7-9. Evolution de la MO (%C_{org}, C/N, $\delta^{13}C_{org}$ et AG totaux) dans les sediments récents du site C. Adapté d'après Stetten et al., 2015 chapitre 5. 194

Figure 7-10. Un palynomorphe de grande taille présentant des parois ligno-cellulosique bien préservées. 195

Figure 7-11. Comparaison de la concentration et de la composition en AG entre le sédiment non fractionné et des débris végétaux isolés potentiellement exportable par le fleuve Congo. 196

Figure 8-1. Représentation schématique des connaissances acquises sur les apports de MO terrestre et marine au complexe des lobes terminaux de l'éventail sous-marins du Congo. Les conclusions majeures de cette thèse sont numérotées de 1 à 5 et demeurent complémentaires. En marron, sont figurées les conclusions sur les modalités d'export et de dépôt ; en noir, les conclusions sur la distribution et la composition dans les sédiments ainsi que l'impact de ces tendances sur les modalités de préservation. En rouge sont figurés les processus biogéochimiques impactant cette préservation. Elles sont explicitées dans le texte point par points 209

Liste des tableaux

Tableau 2-1. Sources d'AG considérées dans le cadre de ce travail à partir de la littérature .. 28

Tableau 3-1. Caractéristiques hydrologiques, sédimentaires et flux de C_{org} pour quelques grands fleuves mondiaux. Les fleuves sont classés en fonction de leur flux de COT (Tableau adapté de l'étude de Coynel et al., 2005). 36

Tableau 3-2. Valeurs des « end-members » biogéochimiques obtenus sur le matériel particulaire du fleuve Congo et utilisés dans cette thèse (Stetten et al., 2015). (1)Mouzéo (1986) : Valeur moyenne de $\delta^{13}C$ calculée pour la période 1976-1984 ; Valeur moyenne de C/N calculée sur quelques mois pour l'année 1983. (2)Mariotti et al. (1991) : Valeurs moyennes calculées pour la période 1976-1983. (3)Spencer et al. (2012) 42

Tableau 4-1. Liste des carottes sélectionnées pour l'étude, leur localisation ainsi que le contexte géologique qu'elles illustrent. Ces carottes ont été prélevées dans différents contextes sédimentaires décrits dans ce chapitre. 67

Tableau 4-2. Liste des échantillons sélectionnés en tant que références terrestres et marines pour l'analyse des AG. 69

Table 5-1. Locations, depths and geological context of the cores analyzed in this study. One to five separate cores were analyzed from each of five different depositional settings on the lobe sediments (Figure 5-1b). Cores from the WACS cruise were collected in 2011-2012 and those from Congolobe (COL prefix) were collected in 2012-2013 (Results from campaign report WACS and Congolobe: http://www.ifremer.fr/biocean/acces_fr/rapports/Appel_1cruiselistfr.htql). 96

Table 5-2. Categories of palynofacies identified in this study. 97

Table 5-3. Weighted mean, maximum and minimum values for OC (%), $\delta^{15}N$ (‰), $\delta^{13}C_{org}$ (‰) and C:N (molar ratio) from the short (22 cm) cores at all five sites. The nature of the organic materials at Site E is significantly different from all other sites. Details of down core trends from sites A and E are shown in Figure 2. 100

Table 5-4. Geochemical supplementary data: MTB cores 119

Table 5-5. Geochemical supplementary data long core COL-C-CS 06 121

Table 5-6 . ^{137}Cs activities measured on Malebo Pool and lobe sediments (MTB and long cores) 122

Table 6-1. Names, locations and number affiliation of selected samples (Figure 6-1) and list of proxies used in this study. 141

Table 6-2. BIT index values calculated for lobe complex sediments. 143

Table 6-3. Individual proportion of selected FA (%) and total fatty acids concentrations measured in lobe sediments, in sediments from the Malebo Pool ($\mu g.g_{DW}^{-1}$) and in sea surface water ($\mu g.L^{-1}$). For source discrimination and the PLS DA analysis all the FAs presented here have been taking into account. . They represent at least 93.4% of the total FAs composition of the samples. 145

Table 6-4. Principal fatty acid biomarkers used in this study and a summary of their likely sources. Source specificity of fatty acids in lobe sediments and delivered by the Congo River. 152

Table 6-5.supplementary data, PCA initial dataset 168

Table 6-6. supplementary data, Spearman correlation matrix. 169

Table 6-7. Supplementary data, carbon isotopic signature of individual fatty acids on MTB cores 170

Tableau 7-1. Taux d'enfouissement et de recyclage du C_{org} dans les sédiments du complexe des lobes aux sites A, B et C. [1, 2] Les vitesses de sédimentations ont été calculées à partir des activités en ^{137}Cs (chapitre 5) ; [3] Les % C_{org} moyens ont été recalculés avec les données de Baudin et al. (en prep.) ; [4] Les taux de recyclage sont d'après Stetten. (2012)..... 200

CHAPITRE 1:

Introduction Générale

L'océan profond et les sédiments marins qui s'étendent depuis la rupture du plateau continental jusqu'à la plaine abyssale occupent 63,6 % de la surface terrestre (Mulder et al., 2011). Ils présentent de nombreux intérêts économiques, industriels et politiques notamment parce qu'ils abritent les ressources biologiques, énergétiques et minérales de demain. L'impact climatique et écologique de leur exploitation actuelle et à venir (surpêche, extraction pétrolière, dragage, injection de CO_2) reste néanmoins à estimer (Glover et Smith, 2003), d'autant plus que les fonds marins sont encore largement méconnus (moins de 1 % des plaines abyssales ont pu d'ores et déjà être explorées ; Smith et al., 2009) et qu'ils tiennent un rôle majeur dans la compréhension des grands cycles biogéochimiques globaux notamment celui du carbone (Smith et al., 2009 ; Danovaro et al., 2014). En effet, ils constituent le puits ultime de tout apport de carbone organique particulaire (COP) continental et océanique (Sarmiento et Gruber, 2002).

Les fleuves représentent la source principale de sédiment aux océans et sont une source majeure de COP terrigène (environ 200 $Tg.an^{-1}$; Schlünz et Schneider, 2000 ; Cai, 2011 ; Bianchi, 2011 ; Galy et al., 2015). Les canyons sous-marins représentent une voie de transit rapide et efficace pour ces sédiments terrigènes vers l'océan profond (Khripounoff et al., 2003 ; Walsh et Nittrouer, 2003 ; Xu et Noble, 2004). En période de haut niveau marin, la majorité des fleuves sont déconnectés de leurs canyons et délivrent principalement leur matériel particulaire au niveau du plateau continental (Walsh et Nittrouer, 2009) alors que les apports au milieu profond restent limités (~5 %, Meade, 1996 ; Burdige, 2007). Quoi qu'il en soit, l'étude des flux de carbone au niveau des marges continentales est difficile à appréhender, notamment parce que les couplages entre processus biologiques et physico-chimiques y sont très complexes, et demeurent mal compris (Hedges et al., 1997 ; Liu et al, 2000 ; Dagg et al., 2004 ; Mc Kee et al., 2004 ; Burdige, 2005 ; Bianchi et al., 2014).

Etudier l'export de matière organique (MO) par les fleuves nécessite donc une approche holistique et de bien définir : (1) la composition initiale de la « source » (fleuve), (2) les caractéristiques environnementales du système étudié, (3) la multitude de processus biogéochimiques qui peuvent modifier le signal initial de la « source » durant le transfert (ajout de MO marine, dégradation) et après son dépôt ainsi que (4) la composition finale du « puits » (sédiments marins). De plus, ces différents points doivent être appréhendés en

tenant compte des caractéristiques physiques du milieu et selon une échelle temporelle (temps résidence, temps de transfert) adaptée aux questions scientifiques posées. Une des difficultés de cette approche est qu'il n'existe pas une unique source de carbone organique (C_{org}). Les fleuves délivrent un mélange de C_{org} dérivant de l'activité biologique ainsi que du C_{org} dérivant du lessivage des roches. Il est reconnu que l'enfouissement global de C_{org} terrigène dérivant de la biosphère dans les sédiments marins pourrait constituer un puits de CO_2 plus important que celui gouverné par l'altération des silicates (Galy et al., 2015) ce qui justifie de l'intérêt d'étudier ce pool en particulier. Ce carbone biogénique comprend toute structure carbonée dérivant de la biomasse et consiste en un mélange complexe de débris végétaux plus ou moins dégradés et incorporés dans les sols. Il est donc présent sous une multitude de formes moléculaires et d'agencements avec la phase minérale qui restent très difficiles à caractériser et qui nécessitent de coupler différentes méthodes de caractérisation géochimique (composition élémentaire, isotopique et moléculaire).

Le fleuve Congo représente un cas d'étude atypique relatif à ces problématiques de transfert terre-mer. En plus d'être le second exportateur mondial de C_{org} (14,4 Tg. an^{-1} ; Coynel et al., 2005), il est relié à l'océan profond par un canyon qui incise profondément (~ 30 km) le talus continental de la marge Ouest-africaine (Heezen, 1964 ; Babonneau et al., 2002 ; Savoye et al., 2009). Ce canyon alimente directement en sédiment l'éventail sous-marin profond du Congo, considéré comme un centre de dépôt majeur de l'Océan Atlantique Sud (Baudin et al., 2010). Des turbidites sont générées dans le canyon et s'écoulent par gravité en direction de la plaine abyssale (Khripounoff et al., 2003 ; Vangriesheim et al., 2009). En fin de parcours, ces avalanches se répandent sur un complexe de quatre lobes distaux localisés en plaine abyssale (~ 760 km des côtes et ~ 5000 m de profondeur). Chaque année, 2 Tg de COP (Coynel et al., 2005), principalement biogénique (Spencer et al., 2012 ; Galy et al., 2015) sont ainsi transférés vers cette région qui pourrait en stocker une grande proportion (~1/3 selon Rabouille et al., 2009). L'hypothèse que le complexe des lobes terminaux du système turbiditique du Congo constituerait un puits de C_{org} significatif à l'échelle globale a d'ailleurs été soulevée (Treignier, 2005 ; Rabouille et al., 2009).

Ce complexe de lobes terminaux présente de nombreux intérêts relatifs à la méconnaissance globale de l'océan profond et à la méconnaissance du devenir de la MO terrigène en milieu

marin. Son fonctionnement biogéochimique qui demeure inconnu constitue l'objet d'étude du projet ANR Congolobe (Rabouille et al., en prep ; http://www.congolobe.fr/). Ce projet a pour but de décrire et de comprendre les relations entre les caractéristiques géologiques particulières de la zone, la quantité et qualité des apports de MO, son recyclage dans les sédiments par les communautés microbiennes et la faune benthique. L'hypothèse de départ de ce projet est qu'il existe un lien fort entre les apports organiques d'origine turbiditique, leur diagenèse dans les premiers mètres du sédiment et la production de fluides sulfurés et méthaniques permettant le développement de faune chimio-autotrophe et de tapis bactériens (Figure 1-1).

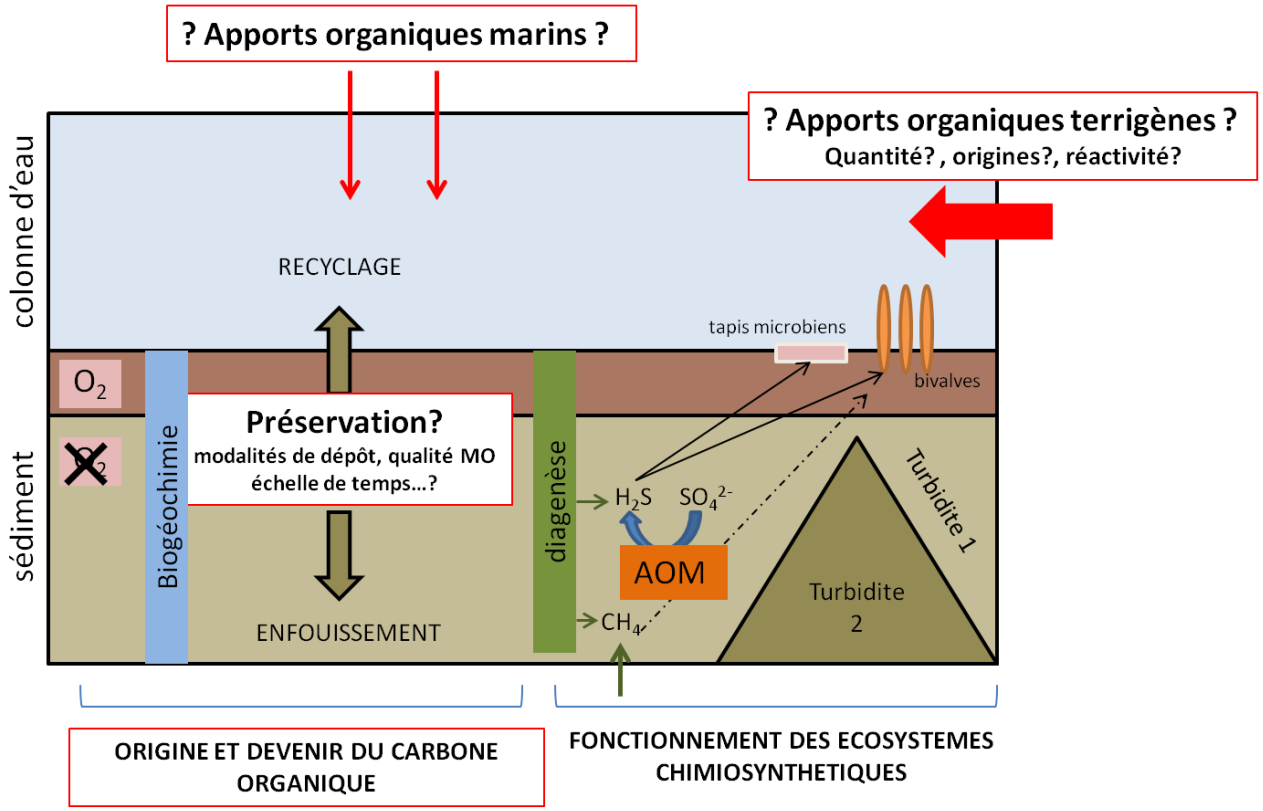


Figure 1-1. Représentation schématique simplifiée des objectifs du projet Congolobe en relation avec les objectifs de la thèse (encadrés en rouge). Modifié d'après congolobe.org

<u>Objectifs de la thèse:</u>

L'objectif principal de cette thèse est d'apporter des connaissances sur les apports de MO terrestre et marine à ce système sédimentaire et sur leur devenir (Figure 1-1, encadrés rouges).

En reprenant les objectifs généraux du projet Congolobe (ci-dessous, en gras), j'ai donc défini mes propres questions.

Quelles quantités de carbone organique sont contenues dans les sédiments du complexe des lobes ?

J'ai choisi d'appréhender cette première question fondamentale à l'échelle de tout le complexe des lobes qui présente une architecture sédimentaire très hétérogène. En effet, l'hypothèse que les différences géomorphologiques de chaque site influenceraient la distribution des particules dans la colonne sédimentaire et donc du carbone a été testée. Pour ce faire, la distribution de la MO a été étudiée à tous les sites et à différentes échelles (sédiments superficiels et sur les premiers mètres). Cette hypothèse a été déclinée sous différentes questions, à mon sens majeures : y a-t-il des différences de teneur en C_{org} entre les différents sites et, si oui, à quoi sont-elles dues ? La granulométrie et la composition du sédiment expliquent-elles la distribution de la MO dans la colonne sédimentaire ? Est-ce concordant avec les modalités de dépôts turbiditiques ? Ces modalités influencent-elles les processus de préservation et de dégradation ?

Quelle est l'origine de la matière organique ?

Cette seconde question inhérente à la première doit être prise en compte car elle apporte les informations sur la réactivité de la MO indispensables pour appréhender au mieux son devenir. Elle a donc été appréhendée sur les mêmes échantillons que la question précédente. La MO terrestre est souvent considérée plus réfractaire que la MO marine, ainsi la première question posée est: quelles sont les contributions relatives de la MO marine et terrestre dans les sédiments ? En prenant en compte le caractère hétérogène de la matière organique particulaire (MOP) délivrée par le fleuve Congo, la stratégie employée a consisté à combiner des outils de description géochimique élémentaire, isotopique et moléculaire. Cette approche couplée m'a permis d'appréhender plusieurs sous-questions : Quelle est la source dominante de MO délivrée à la région des lobes ? Comment les différentes sources sont-elles distribuées au sein du complexe ? Peut-on mettre en évidence des apports marins non dégradés sachant que ce type d'apport est généralement très limité en plaine abyssale ? Quels processus

physiques et biogéochimiques peuvent expliquer l'évolution des différents pools de MO pendant le transfert turbiditique et après le dépôt?

Quel est le devenir de la matière organique dans les sédiments du complexe des lobes ?

En prenant en compte les résultats obtenus à partir des approches globales et moléculaires, différents scénarios peuvent être proposés et peuvent permettre de répondre aux questions suivantes: la région des lobes est-elle propice à la préservation sur le long terme de la MO ? Quelles quantités de carbone pourraient demeurer enfouies dans les sédiments ? La MO terrestre est-elle préférentiellement préservée par rapport à la MO marine ? Quels facteurs, notamment physiques (association avec la matrice minérale) et biologiques, peuvent expliquer la préservation ou le recyclage de la MO ?

Ce mémoire s'articule autour de huit chapitres dont le premier consiste en cette introduction générale.

Le second chapitre présente une synthèse des connaissances acquises sur la MOP en milieu marin. Il apporte les définitions de base nécessaires à la compréhension d'un système sédimentaire soumis à des apports de MO mixte et montre la subtilité avec laquelle un système de transfert terre-mer doit être abordé. Il permet aussi d'introduire les outils sélectionnés pour répondre aux questions de la thèse, aussi bien leurs atouts que leurs limites.

Le troisième chapitre présente la zone d'étude. Il place l'importance de considérer le fleuve Congo dans le cycle du carbone et apporte les connaissances nécessaires à la compréhension de ce système depuis la source (fleuve Congo) jusqu'au puits (complexe des lobes). Il décrit avec précision la composition de la MO délivrée par le fleuve Congo. Il présente aussi une description géologique et océanographique de la zone d'étude.

Le quatrième chapitre présente la stratégie employée dans le cadre de cette thèse. Il résume le projet Congolobe et les résultats de deux campagnes océanographiques, en s'attachant particulièrement à la description géomorphologique de chaque site échantillonné. Ainsi, il pose les bases de l'échantillonnage réalisé pour aborder les questions de cette thèse et présente les méthodes analytiques employées pour y répondre.

Le cinquième chapitre est rédigé sous forme d'un article scientifique (Stetten et al., 2015) qui sera publié dans le volume 369 (novembre 2015) de *Marine Geology* : « **Organic matter characterization and distribution in sediments of the terminal lobes of the Congo deep-sea fan: evidence for the direct influence of the Congo River** ». Ce travail apporte la première description géochimique élémentaire, isotopique, et visuelle de la MO en relation avec la géologie de la région des lobes. Cette étude démontre pour la première fois, la richesse en C_{org} principalement terrestre de cette région. Une originalité de cet article réside dans l'utilisation du ^{137}Cs comme traceur du matériel continental et comme indicateur temporel. Il met en avant le caractère très récent des apports à ce système dans lequel la distribution de la MO apparait très homogène. Compte tenu de l'importance des apports sédimentaires à cette région un budget carbone préliminaire a pu être établi en un site qui révèle le potentiel « puits de carbone » que constitue le complexe des lobes.

Le sixième chapitre est aussi rédigé sous forme d'un article scientifique qui sera prochainement soumis à *Organic Geochemistry* : « **Organic matter sources and preservation in sediments from the terminal lobe complex of the Congo deep-sea fan: new insights from lipid biomarkers and dual isotope signatures of fatty acids** ». Le premier objectif de cet article est de caractériser précisément les différentes sources de MO présentes dans les sédiments en utilisant différents biomarqueurs lipidiques : acides gras (AG) et tétraéthers (BIT index). Cette approche est complétée par des analyses multivariées et apporte des précisions sur les différentes sources de C_{org} présentes dans les sédiments ainsi que sur leurs états de dégradation. Ainsi cette étude corrobore certaines conclusions du chapitre 5 et apporte de nouvelles informations. Il permet de mettre en avant l'importance des transferts turbiditiques dans la préservation de la MO. Un autre résultat majeur de ce travail est qu'il tend à montrer que l'oxygène et la dégradation aérobie sont les facteurs prépondérants pour expliquer la dégradation de la MO sur différentes échelles de temps. Différents scénarios sont ainsi proposés sur le devenir de la MO au sein des différents sites échantillonnés.

Le septième chapitre est une discussion générale qui reprend et discute les résultats acquis dans cette thèse en intégrant des données supplémentaires dont celles d'un papier en préparation (Baudin et al., en prep.). Cette étude intègre aussi des connaissances acquises sur la MO de l'éventail sous-marin du Congo. Cette dernière partie permet de cibler les

différences entre les apports à l'ensemble de la marge continentale et les apports confinés au système actif de cet éventail et de soulever l'importance du complexe des lobes à l'échelle de la marge Congo-Angola. Il ouvre aussi de nouvelles perspectives.

Pour finir, le chapitre 8 présente une conclusion générale synthétique qui rappelle les principaux résultats acquis dans le cadre de ce travail.

Ce travail de recherche, réalisé dans le cadre de l'école doctorale « Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement » de l'UPMC, a été financé pour la partie salaire par un contrat doctoral sur dotation d'Etat. Les crédits attribués par l'ANR m'ont permis de réaliser un grand nombre d'analyses et de participer à trois congrès (ASF 2013, RST 2014, ASLO 2015). Cette thèse s'est déroulée au sein de deux laboratoires d'accueil (ISTeP et LECOB) montrant ainsi le caractère pluridisciplinaire de ce travail de recherche et a pu aboutir grâce aux collaborations entretenues avec des géologues et des biogéochimistes impliqués ou non dans le projet Congolobe.

CHAPITRE 2:

La matière organique particulaire dans l'environnement marin

Les principales réserves de C_{org} actif sur Terre sont concentrées dans les sols (1 600 000 Tg C_{org}) et les sédiments de surface (1 000 000 Tg C_{org}) (Bianchi, 2011). Dans les océans, la majorité du C_{org} est présente sous forme dissoute dans la colonne d'eau (685 000Tg C_{org}) alors que seulement 3 000 Tg de C_{org} sont retrouvés sous forme particulaire (Bianchi, 2011). En milieu marin la matière organique particulaire (MOP) est présente en suspension et sédimente vers le milieu profond. Elle comprend toute matière vivante ou morte, d'une taille supérieure à 0,45µm[2] (Rodier et al., 2009) dérivant des végétaux supérieurs (terrestres et aquatiques), du zooplancton, du phytoplancton et des bactéries. Elle est principalement composée de carbone d'azote, et d'hydrogène et dans une moindre mesure, de phosphore et de soufre. En sédimentant, elle assure le transfert de ces différents éléments entre la surface et les fonds océaniques, ainsi qu'entre le continent et les sédiments des marges continentales. Elle tient donc un rôle prépondérant dans les grands cycles biogéochimiques.

2.1 La production marine

Le phytoplancton marin photosynthétise 50 000 Tg de C_{org} chaque année (Hedges et al., 1997). Entre 1/5 et 1/3 de cette production primaire globale a lieu dans les eaux côtières qui sont naturellement enrichies en sels nutritifs par les fleuves et les upwellings côtiers (Wollast, 1991). Malgré cette forte productivité, le phytoplancton ne constitue pas un important puits de C_{org}. En effet, il est rapidement brouté par le zooplancton qui lui-même est consommé par d'autres organismes. Ainsi, seulement 20 % de la production primaire nette caractérisable peut être exportée de la couche euphotique (0 à 200 m). L'export de cette MOP vers les sédiments profonds (> 2000 m de profondeur d'eau ; Smith et al ., 2009) est soutenue par les pelotes fécales. Cette observation effectuée dans l'Océan Pacifique Nord reste valable pour l'océan global et il est admis que moins de 5 % du flux total de COP atteint les abysses (Smith et al., 2009). Dans les sédiments profonds de l'océan ouvert, les taux d'enfouissement du C_{org} sont tout de même estimés à 5 Tg. an^{-1} (Berner, 1989).

[2] Valeur arbitraire souvent non respectée. Pour le fleuve Congo, la limite entre dissous et particulaire est fixée à 0,7µm (Spencer et al., 2012).

2.2 Evolution de la matière organique particulaire marine dans la colonne d'eau.

Dans la colonne d'eau les flux spécifiques de C_{org} et des différents composés organiques constituant la MOP diminuent exponentiellement avec la profondeur (Figure 2-1). Durant la sédimentation, une grande fraction de la MOP est consommée par les hétérotrophes (bactéries et zooplancton) et une autre fraction est perdue par désagrégation et dissolution (Wakeham et al., 1997). Cela explique en partie que dans les zones oligotrophes à mésotrophes, seul 1 % de la production primaire de surface soit retrouvée dans les grandes profondeurs (Hedges et Keil, 1995; Lee et al., 2004 ; Figure 2-1).

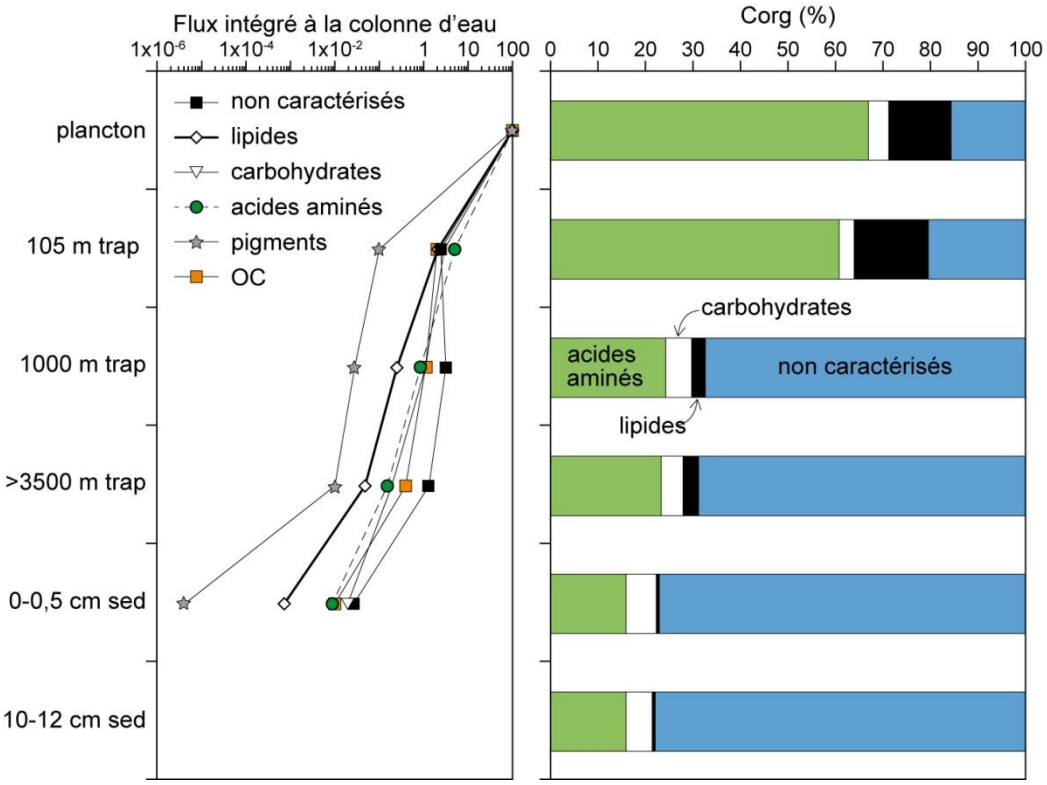


Figure 2-1. Flux de C_{org} et des classes de différents composés organiques rapportés à la production planctonique initiale de surface en mmol C_{org}. $m^{-2}.j^{-1}$ (gauche). Evolution du pourcentage en C_{org} contenus dans chacun de ces composés le long de la colonne d'eau, Océan Pacifique Equatoriale (droite). D'après Lee et al. (2004).

Cette perte est aussi le résultat de l'altération profonde des composés initialement présents dans les eaux de surface. Le long de la colonne d'eau, les contributions relatives des

molécules organiques identifiables diminuent et parallèlement la contribution de MO non caractérisable augmente (Figure 2-1). Cette matière non caractérisable comprend tous les composés qui ne sont pas identifiables par les techniques standards de chromatographies employées par Wakeham et al. (1997). En surface, la MO planctonique se compose en grande partie d'acides aminés (~65 %), de lipides (~12 %) et de sucres (~5 %). Durant la sédimentation les composés les plus labiles d'une famille de molécules sont préférentiellement consommés alors que les composés les plus réfractaires sont conservés. Par exemple, les acides gras (AG) polyinsaturés présents dans le phytoplancton font partie des molécules les plus rapidement consommées dans la colonne d'eau en comparaison aux AG à longue chaîne qui sont retrouvés dans les sédiments profonds. Parallèlement, les processus de désagrégation et d'agrégation libèrent des composés plus ou moins âgés ou entrainent l'incorporation de différente formes de MO dans des macromolécules complexes ; l'activité bactérienne mène aussi à l'incorporation continue de biomasse et nécromasse dans le flux total sédimentant.

2.3 Transferts de matière organique terrestre en milieu océanique

2.3.1 La production autochtone

Les plantes vasculaires constituent le pool majoritaire de la biomasse terrestre (570 000 Tg C_{org}) et contribuent pour une grande part aux 1 600 000 Tg de C_{org} contenus dans les sols (Bianchi, 2011). La cellulose est la macromolécule la plus abondante dans les sols (250 000 Tg C_{org}), suivie des hémicelluloses et d'autres polysaccharides (150 000 Tg C_{org}), de la lignine (175 000 Tg C_{org}) et des protéines, lipides, et cutines (500 à 10 000 Tg C_{org}) (Hedges et al., 1997). Si l'on additionne ces différents constituants des sols il apparait un manque d'environ 1 000 000 Tg C_{org} comparé au stock total de C_{org} qui correspond à une fraction beaucoup plus âgée et altérée de MO certainement difficile à caractériser. Ce pool constitue un mélange hétérogène et complexe de matériel détritique fortement associé à la matrice minérale (substances humiques issues de la dégradation des tissus végétaux), de charbons et autres composés anthropogéniques (Galy et al., 2007 ; Bianchi, 2011), ainsi que de matériel fossile

issu de l'érosion des roches (correspond au carbone pétrogénique, Galy et al., 2015). Ces différents constituants ainsi que des débris végétaux frais sont continuellement dégradés et altérés de manière mécanique et chimique et libèrent des composés dissous et particulaires qui sont transportés jusqu'à l'océan par les fleuves qui représentent la principale voie d'échange entre les environnements continentaux et océaniques (Dagg et al., 2004) avec les apports éoliens (Schlünz et Schneider, 2000).

2.3.2 Les apports terrigènes en milieu marin

Chaque année, au moins 430 Tg de C_{org} et 45 Tg de N_{org} dont au moins la moitié se trouvent sous forme particulaire sont apportés aux océans (Meybeck, 1982 ; Schlünz et Schneider 2000 ; Cai, 2011 ; Bianchi et al., 2014). Le flux de COP est principalement composé de carbone biogénique (entre 107 et 231 Tg) et dans une moindre mesure de carbone pétrogénique (entre 18 et 104 Tg). Leur flux respectif dépend strictement de la capacité d'un fleuve à mobiliser et à transporter le COP par érosion physique (Galy et al., 2015). Cette capacité est généralement renforcée pour les fleuves au débit important. Un réel effort est mené pour parfaire ces bilans indispensables à la compréhension des cycles biogéochimiques du carbone et de l'azote dans un contexte de changement global cependant un challenge demeure : « qu'arrive-t-il à cette MO une fois transférée vers le milieu océanique ? » (Hedges et al., 1997 ; Benner, 2004).

2.4 La préservation dans les sédiments marins

D'après Burdige. (2007), entre 120 Tg (25 %) et 220 Tg (50 %) du carbone terrigène serait préservé annuellement dans les sédiments marins. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celle estimées par Berner en 1989 pour des sédiments deltaïques (114 $TgC.an^{-1}$), mais restent dans les ordres de grandeurs du taux d'enfouissement estimé plus récemment par Cai. (2011) qui est de 139 $Tg.an^{-1}$. En comparant ces valeurs avec le flux entrant de MO terrigène, il apparait qu'une fraction de MO initiale manque dans les sédiments. Cette perte s'explique en partie par l'influence de processus physiques et biogéochimiques sur le compartiment dissous (Bianchi et al., 2014) et par notre incapacité analytique à mesurer une fraction de MO terrestre (Burdige, 2007). Une fraction de la MO terrestre est en partie reminéralisée au travers de l'activité microbienne dès son entrée dans l'océan. Cela mène à la libération de CO_2 qui peut

être injecté dans l'atmosphère et définitivement perdu ou bien réintégré par le phytoplancton lors de la photosynthèse. Cette perte est largement renforcée par le processus de photo-oxydation qui a lieu dans le panache des fleuves (Hernes et Benner, 2003 ; Spencer et al., 2009). Ce processus induit des changements profonds des caractéristiques de la MO terrestre notamment de la lignine dont les produits dérivés peuvent stimuler la production bactérienne (Hernes et Benner, 2003). Il a aussi été rapporté que la photo-dégradation pouvait induire une fertilisation des eaux de surface en NH_4^+ et ainsi, stimuler la croissance phytoplanctonique (Morell et Corredor, 2001).

Il existe une relation forte entre la quantité de carbone préservé dans les sédiments marins et le taux d'accumulation sédimentaire (Aller, 1998 ; Figure 2-2). Cette relation est relativement bien marquée pour les sédiments oxygénés de certaines régions deltaïques et non deltaïques. Néanmoins, pour des taux d'accumulation similaires, la capacité de préservation du C_{org} au niveau des régions deltaïques reste plus faible. Cette plus faible efficacité de préservation résulte des phénomènes de resuspension sédimentaire qui peuvent être très importants au niveau des marges continentales (section 2.4.1). La resuspension favorise la reminéralisation de la MO en prolongeant son temps d'exposition à l'oxygène (McKee et al., 2004 ; Burdige, 2005). Cette reminéralisation semble altérer la MO marine de façon plus importante que la MO terrestre (Figure 2-2) montrant ainsi que la capacité de préservation du C_{org} est aussi reliée à son origine.

Les sédiments des marges continentales sont composés d'un mélange hétérogène complexe de MO marine et terrestre présentant des stades de dégradation variables. S'il semble admis que la MO terrigène est plus réfractaire que la MO marine (Burdige, 2005), cette hypothèse n'est pas toujours vraie et nécessite de considérer la plupart des facteurs influençant la préservation de la MO (Wakeham et Canuel, 2006 ; Burdige, 2007 ; Arndt et al., 2013) :

- Le temps d'exposition à l'oxygène est le facteur principal à prendre en compte (Burdige, 2007). Il est directement lié à l'importance des phénomènes de resuspension et des vitesses de sédimentation qui sont variables suivant les systèmes étudiés (McKee et al., 2004 ; Dagg et al., 2004 ; Walsh et Nittrouer, 2009).

- L'association de la MO avec la matrice minérale reste un facteur relativement discuté (section 2.4.2).

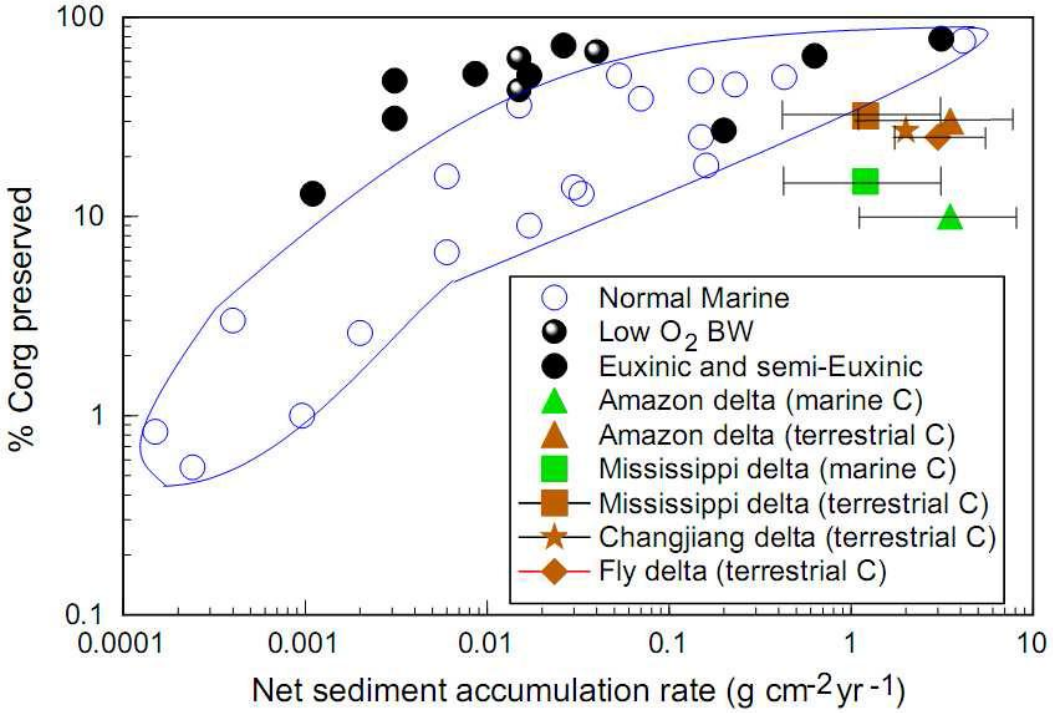


Figure 2-2. Relation entre la quantité de C_{org} préservé dans les sédiments et les vitesses de sédimentation associées à différents environnements marins. Les sédiments des marges continentales contiennent une proportion importante de C_{org} préservé. Cette quantité est inférieure à la quantité de carbone préservé dans certains sédiments océaniques (d'après Aller, 1998).

- La composition élémentaire et moléculaire de la MO sédimentaire peut aussi influencer sa préservation (section 2.5). Cette composition dépend en partie de l'origine et de la nature de la MO mais aussi de son âge. En général, plus la MO est âgée moins elle est réactive (Burdige, 2007 ; Wakeham et Canuel, 2006). Des réactions de polymérisation et de condensation ont lieu dans les sédiments et peuvent renforcer de manière significative la préservation.

- Les conditions édaphiques et physico-chimiques du milieu restent les derniers facteurs à prendre en compte. Par exemple, la macrofaune de part ses activités de nutrition et de bioturbation dégrade la MO et influe sur le temps d'exposition à l'O_2. La température du milieu peut potentiellement influencer la dynamique de dégradation de la MO sur des échelles de temps variables (Arndt et al., 2013).

2.4.1 Modalités d'export du matériel particulaire par les grands fleuves.

Les grands fleuves sont caractérisés par différentes dynamiques d'export particulaire au niveau des marges continentales influençant la morphologie de leurs deltas. Prenant en compte les quantités de sédiments délivrés à l'océan, les conditions océanographiques (hauteurs des vagues et marées) et les caractéristiques physiques des marges continentales (largeur du plateau) de 100 fleuves, cinq grands systèmes de dispersion sédimentaires ont été décrits (Walsh et Nittrouer, 2009):

- *Les systèmes à accumulation estuarienne dominante (EAD,* Figure 2-3*)*

Ces systèmes sont caractérisés par des taux d'accumulation sédimentaires principalement influencés par les processus de floculation et par les courants estuariens. Les sédiments se déposent directement dans l'estuaire qui présente une allure de cuvette de rétention. Les phénomènes de resuspension y sont rares, ce qui concorde avec la faible charge de sédiment délivré par les fleuves et la faible intensité des vagues et des marées associés à ces systèmes. Les fleuves Delaware et Susquehanna sont des exemples de systèmes à accumulation estuarienne dominante.

- *Les systèmes à accumulation proximale dominante (PAD,* Figure 2-3*)*

Tout comme les « EAD », ces systèmes sont caractérisés par des taux d'accumulation sédimentaire élevés qui sont principalement influencés par les processus de floculation. Les fleuves qui sont associés à ces systèmes délivrent néanmoins des quantités plus importantes de sédiments et présentent des estuaires qui se sont déjà remplis ce qui explique que les particules se déposent en aval de l'estuaire. Les zones de dépôt sont relativement instables et peuvent être facilement remises en suspension. Globalement, les dépôts sédimentaires restent concentrés à proximité des côtes car les phénomènes de mouvements dynamiques associés à ces systèmes restent limités. De nombreux grands fleuves mondiaux tels que le Mississippi, le Niger, le Nil, ou le Rhône sont des systèmes à accumulation proximale dominante.

- *Les systèmes à dispersion marine dominante (MDD ;* Figure 2-3*)*

Dans ces systèmes la dynamique des particules est principalement caractérisée par des

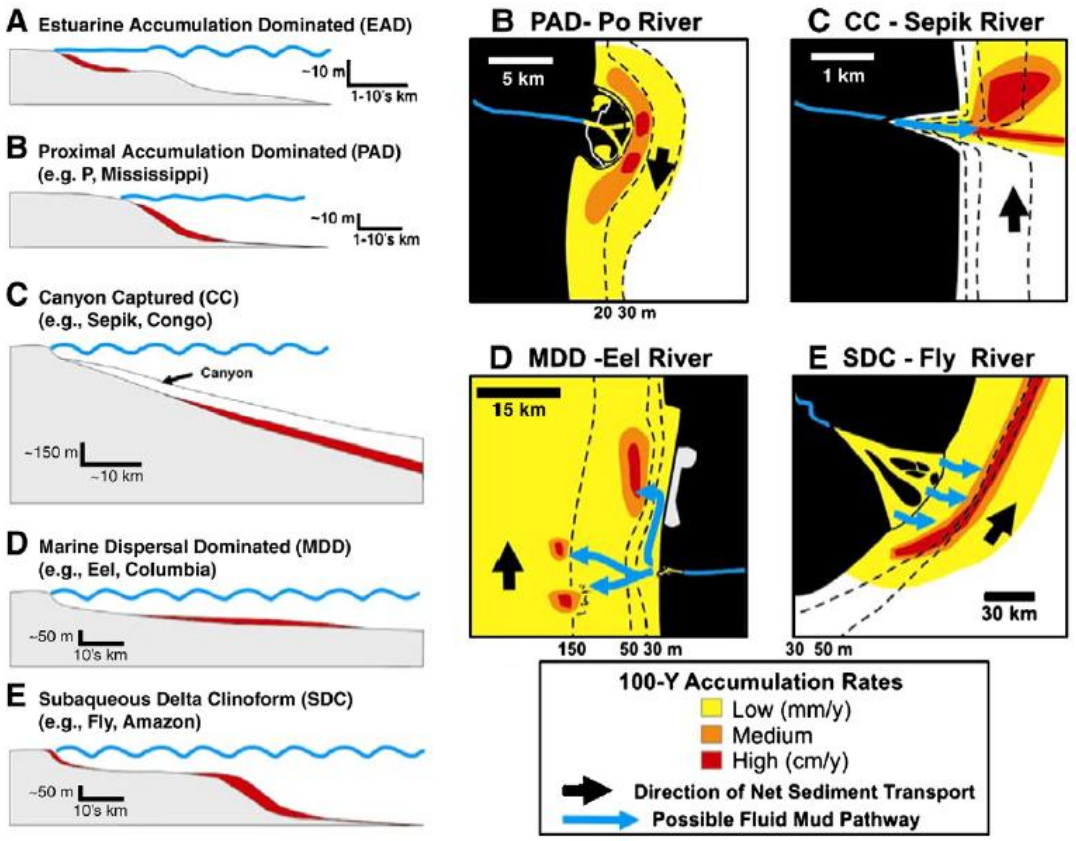


Figure 2-3. Les cinq grands systèmes fluviatiles de dispersion sédimentaire. A gauche, les zones d'accumulation des particules fines sont figurées en rouge. A droite, les taux d'accumulation sédimentaire sur 1 siècle sont renseignés (Walsh et Nittrouer, 2009).

mouvements gravitaires importants de la couche limite. Les régimes océanographiques caractérisant ces milieux sont assez turbulents (vagues et courants forts) et expliquent que les particules fines ne puissent pas s'accumuler à proximité de l'embouchure. L'influence de la direction des courants de fond peut expliquer la présence de zones d'accumulation privilégiées à un temps t. Cependant, le dépôt reste relativement dispersif, et les particules sont principalement transportées le long de la marge sur des dizaines, voire des centaines de kilomètres dans les couches néphéloïdes formées en amont. Ces modalités de dépôts sont caractéristiques de certains fleuves tels que l'Eel ou le Columbia.

- Les systèmes à deltas clinoformes (SDC ;* Figure 2-3*)

Ces systèmes sont associés à des fleuves au flux particulaire important (> 100 Mt. an^{-1}) et sont retrouvés au niveau des marges continentales dont le gradient de pente est faible. La dispersion des sédiments en milieu marin est influencée par les courants de marées sur des

distances très éloignées des côtes alors que la partie située en amont de la zone tidale présente des zones de rétention sédimentaire de très grande surface (zones humides et plaines inondables). Les fleuves Amazone et Ganges-Brahmapoutre qui font partie des systèmes à deltas clinoformes les plus largement étudiés, pourraient concentrer un tiers de leurs apports particulaires annuels dans ces zones de rétention. Les taux d'accumulation sédimentaires associés à ces systèmes restent globalement faibles en comparaison de leur décharge sédimentaire.

- Les systèmes à canyon (CC,* Figure 2-3*)

Dans ces systèmes, les particules acheminées par le fleuve sont piégées dans le canyon et sont rapidement acheminées à l'océan profond par des courants gravitaires appelés courants de turbidité. Ces dépôts restent concentrés dans des zones bien définies caractérisées par des taux d'accumulation sédimentaire très élevés. Le facteur prédominant pour un tel export est la proximité entre la tête du canyon et l'embouchure du fleuve. Ainsi, une telle connexion nécessite que la largeur du plateau continental soit très réduite (< 12 km). Près de 150 fleuves sont associés à un plateau continental incisé par des canyons-sous marins (Harris et Whiteway, 2011), cependant la largeur importante du plateau limite la connexion directe en période de haut niveau marin. Certains grands fleuves tels que le Mississippi ou le Ganges-Brahmapoutre exportent de la matière dans leur canyon, cependant 50 % de leurs apports particulaires ne l'alimentent pas, ce pourquoi ils ne sont pas considérés comme des systèmes à canyon. Les fleuves Sepik et Congo présentent un estuaire profondément incisé par un canyon sous-marin (Heezen et al., 1964 ; Walsh et Nittrouer, 2003). Ces fleuves constituent deux cas d'étude distincts pour analyser le transfert particulaire rapide en milieu profond.

2.4.2 Association avec la matrice minérale

La majorité de la MO dans les sédiments marins (~90 %) est associée aux particules fines (Hedges et Keil, 1995) qui ont la particularité d'avoir une surface d'adsorption spécifique (SA) élevée en comparaison à des particules plus grossières. Mayer. (1994a) est le premier à avoir mis en évidence l'existence d'une relation forte entre cette SA et le contenu en C_{org} dans les sols et les sédiments. Cela explique que les particules les plus fines soient généralement plus riches en C_{org}. Cette relation est particulièrement reconnue pour les sédiments des marges

continentales (Keil et al., 1997a ; Hedges et al., 1997 ; Burdige, 2007 ; Figure 2-4) et est couramment prise en compte pour étudier les processus de préservation de la MO (Keil et al., 2004).

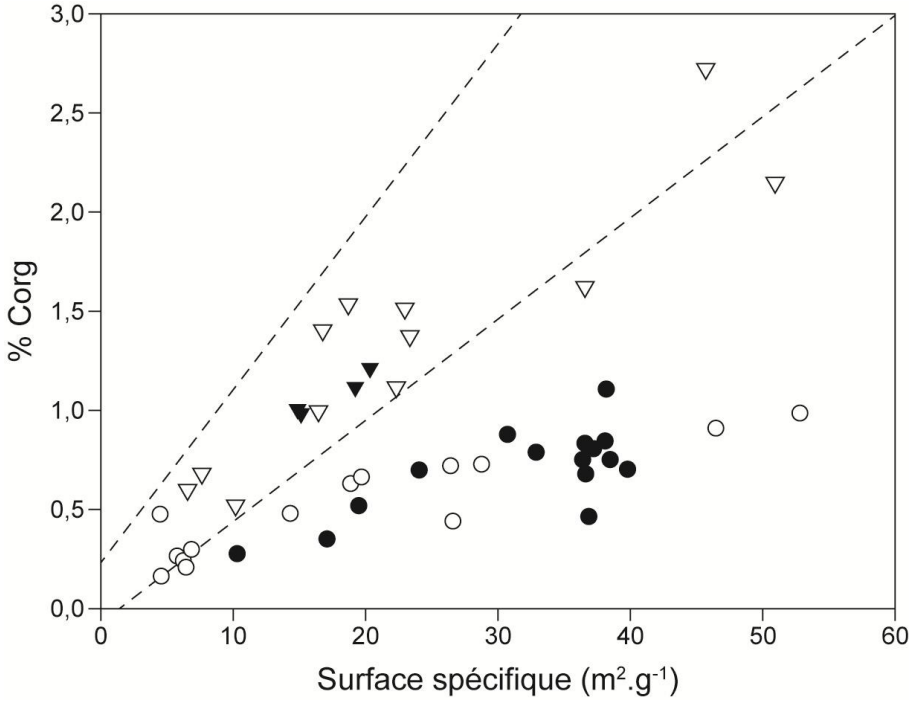


Figure 2-4. Relations entre le % C_{org} et la surface d'adsorption spécifique de différentes classes de taille de particules prélevées dans le fleuve (triangle) et le delta (rond) de l'Amazone. Les symboles pleins représentent les valeurs obtenues pour l'ensemble des particules ; les symboles vides représentent les résultats pour les particules < 63µm (d'après Keil et al. (1997)).

Cependant, elle ne permet pas d'expliquer le rôle protecteur des minéraux sur la MO. La MO pourrait être adsorbée dans des mésopores présents à la surface des particules (Mayer, 1994b). Ces mésopores qui présentent des diamètres inférieurs à la taille des exo-enzymes bactériennes protègeraient la MO de la reminéralisation. L'encombrement stérique au sein de ces mésopores pourrait aussi limiter l'action enzymatique. Une telle protection nécessite que la MO soit fortement associée aux mésopores et que les phénomènes de désorption soient limités. Cependant, la plupart des particules constitutives des sédiments marins sont dépourvues de MO (Mayer, 1999). Un concept récent de protection met en jeu l'agglutinement des particules et plus précisément la formation d'agrégats organo-argileux (Bock et Mayer, 2000). La MO à l'origine adsorbée sur les particules argileuses serait piégée et protégée dans l'espace inter-particulaire de ces agrégats. L'agglutinement mènerait à la

formation de macromolécules organiques complexes, parfois non caractérisables (Lee et al., 2004) et pourrait expliquer que des composés réactifs restent préservés dans les sédiments (Wakeham et Canuel, 2006). Le mécanisme d'encapsulation a aussi été proposé. Il interviendrait principalement dans la protection de composés azotés (protéines, peptides, chitine) (Knicker, 2004). Un autre challenge pour appréhender la question du devenir de la MO réside dans sa caractérisation. Les chapitres suivant discutent des différents outils géochimiques utilisés dans le cadre de cette thèse pour caractériser les sources de MO sédimentaires et leur état de dégradation.

2.5 Caractérisation de la matière organique

2.5.1 Composition élémentaire et isotopique

La MO planctonique est caractérisée par des C/N compris entre 4 et 10 (moyenne de 7) alors que les végétaux supérieurs présentent des C/N compris entre 20 et 500 (Hedges et al., 1986 ; Meyers, 1994 ; Baudin et al., 2007). Cette grande disparité est expliquée par la différence de composition tissulaire de ces deux groupes. Les tissus vasculaires des plantes terrestres sont composés principalement de macromolécules riches en carbone telles que la cellulose, l'hémicellulose, et la lignine (Hedges et al., 1997) contrairement aux tissus planctoniques qui sont plus riches en composés azotés (protéines) et qui sont donc, à l'état initial, plus facile à dégrader. Selon les environnements sédimentaires, le rapport C/N initial peut être modifié par différents processus. Lors de la diagenèse précoce, la consommation préférentielle des protéines entraine une perte de la fraction azotée contenue dans les sédiments ce qui se traduit par une augmentation du rapport C/N. A l'inverse, une diminution de ce rapport peut dans certains cas, résulter de l'enrichissement du sédiment en azote inorganique qui est libéré lors de la dégradation de la MO. Cependant, ce cas de figure se rencontre principalement dans les sédiments marins pauvres en C_{org} (Müller, 1977) ; et dans les sols (Hedges et Oades, 1977).

Un autre descripteur global de la MO est la mesure du rapport des isotopes stables du carbone ($^{13}C/^{12}C$). On note $\delta^{13}C_{org}$ (‰) la mesure de ce rapport une fois qu'il est rapporté à celui mesuré sur un standard international (calcite d'un rostre de bélemnite de Pee Dee, Vienne) :

$$\delta^{13}C_{\text{echantillon}} = \left(\frac{^{13}C/^{12}C_{\text{echantillon}}}{^{13}C/^{12}C_{\text{PDB}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

En milieu marin, la plupart du carbone inorganique utilisé pour la photosynthèse est disponible sous forme d'ions bicarbonate, dont la signature isotopique est proche de 0 ‰. En milieu aérien, c'est le CO_2 atmosphérique ($\delta^{13}C$ =-7 ‰) qui est utilisé comme substrat par les plantes en C3 et en C4. La plupart des plantes terrestres ainsi que le phytoplancton sont en C3, c'est à dire qu'ils utilisent le cycle de Calvin pour transformer le carbone inorganique en MO lors de la photosynthèse. Ce processus induit un fractionnement isotopique de -20 ‰ environ et est à opposer au fractionnement isotopique produit dans les plantes en C4 égale à -7 ‰. Ces dernières utilisent le cycle de Hatch et Slack pour incorporer le CO_2 et présentent des signatures isotopiques proches de -14 ‰. Ainsi, il est possible de déterminer les différentes sources d'un mélange organique sur la base de son rapport isotopique (Meyers, 1997 ; Baudin et al., 2007). Couplé dans un diagramme au rapport C/N, il est possible de différencier la MO phytoplanctonique de celle des plantes en C3 et en C4 (Meyers, 1994). La limite de l'utilisation de ce traceur réside dans le fait que les différents composés constituants un organisme ont des signatures isotopiques très différentes (Degens, 1969 ; Meyers, 1997). Ainsi la dégradation sélective d'un type de composé par rapport à un autre peut entrainer une modification du $\delta^{13}C_{org}$ qui peut ensuite être mal interprété. De plus, en milieu côtier, la mesure du $\delta^{13}C_{org}$ est associée à une incertitude d'au moins 0,5 ‰ ce qui rend difficile la discrimination d'environ 10 % du pool de carbone total qui constitue un mélange entre marin et terrestre (Hedges et al., 1997).

Un autre marqueur global est le $\delta^{15}N$ (Meyers, 1997 ; Baudin, 2007). En milieu aquatique, les nitrates représentent la source d'azote principale et présentent un $\delta^{15}N$ qui varie entre +7 ‰ et +10 ‰ alors qu'en milieu terrestre c'est le N_2 atmosphérique ($\delta^{15}N$=0 ‰) qui est utilisé par les plantes. Peterson et Howarth. (1987) différencient ainsi les plantes en C3 ($\delta^{15}N$=0,4 ‰) du plancton ($\delta^{15}N$=8,6‰). Cependant, cela n'est pas toujours le cas car le $\delta^{15}N$ peut être modifié selon les environnements et sa place dans la chaîne alimentaire. Cloern et Canuel. (2002) présentent une multitude de valeurs pour les plantes en C3 allant de 0 ‰ à 16 ‰. Couplé au $\delta^{13}C_{org}$, il reste cependant un indicateur de sources très utilisé.

L'interprétation de ces différents proxies doit tenir compte de l'origine et de la composition initiale de la MO, de son évolution durant le transfert et de son évolution diagénétique une fois déposée dans les sédiments. La dégradation préférentielle de certains composés par rapport à d'autre peut mener à des erreurs d'interprétation de ces proxies et varie suivant les systèmes d'étude. L'impact de la dégradation aérobie dans les dépôts turbiditiques anciens de la plaine abyssale de Madère sur ces proxies étant reconnu et important, leur étude sera appréhendée de manière simultanée (De Lange et al., 1994).

2.5.2 Composition moléculaire et biomarqueurs lipidiques

Les analyses géochimiques globales ne renseignent que sur les composants majeurs d'un mélange organique et sont peu sensibles aux composés traces. Hedges et al. (1997) insistent sur l'importance de coupler l'approche globale à celle des biomarqueurs afin d'identifier toutes les sources, de quantifier leur contribution et de suivre les modifications biochimiques que subit la MO dans les sédiments (diagenèse, dégradation sélective…). C'est en combinant ces deux approches que l'on peut évaluer précisément les différentes sources de MO dans les sédiments. Les lipides, qui sont associés à des fonctions physiologiques vitales (réserves énergétique, structure membranaire, reproduction) présentent un grand intérêt pour l'étude de la MO. Ils sont ubiquistes, présentent des structures moléculaires variées et sont relativement stables dans le temps ce qui explique pourquoi ce sont les biomarqueurs les plus couramment utilisés (Bianchi et Canuel, 2011a). Le choix de la famille utilisée pour étudier la MO dépend de l'environnement considéré. Deux familles de biomarqueurs ont été sélectionnées pour ce travail : les acides gras et les tétraéthers.

2.5.2.1 Les acides gras

Les AG sont de bons outils pour appréhender l'origine, l'état de dégradation et le devenir de la MO dans les sédiments (Canuel et al., 1995 ; Bianchi et Canuel, 2011b). Ils constituent les unités de base des lipides et sont définis comme les biomarqueurs lipidiques les plus ubiquistes (Bianchi et Canuel, 2011b). Ces molécules demeurent souvent les lipides les plus abondants dans la MOP et les sédiments marins récents (Volkman, 2006). Ils permettent d'identifier précisément les sources de MO car leurs voies de biosynthèse sont spécifiques à un groupe d'organismes (végétaux supérieurs, phytoplancton, zooplancton, bactéries),

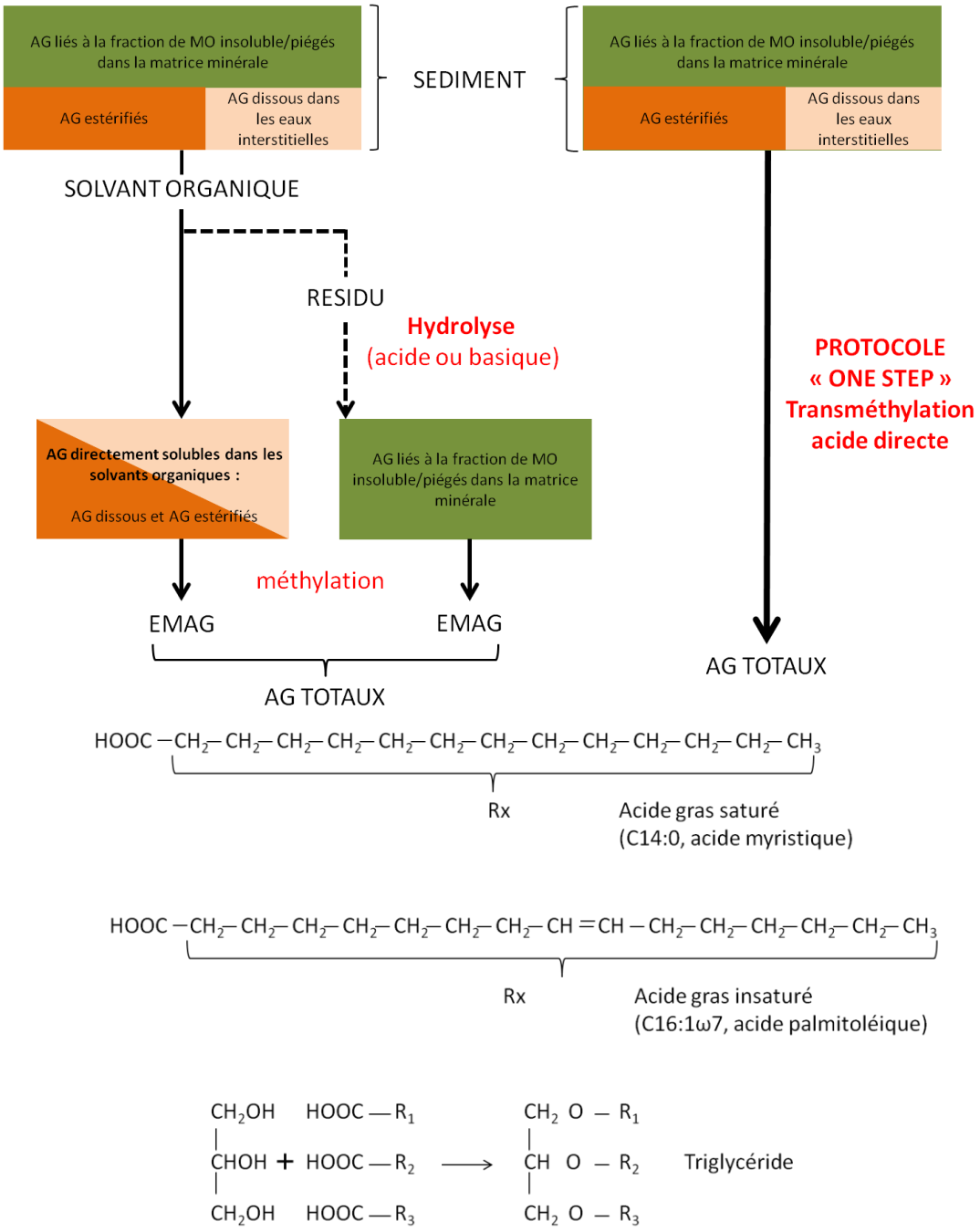


Figure 2-5. Illustration des différentes formes d'AG rencontrées dans l'environnement et des méthodes d'extraction requises pour les étudier. Les AG « libres » sont directement extractibles dans les solvants organiques alors que la récupération des AG « combinés » nécessite une étape d'hydrolyse effectuée en milieu basique ou acide. Les structures moléculaires de différentes formes d'acides gras libres sont représentées. Un acide gras simple est composé d'un acide carboxylique et d'une chaine aliphatique dont le nombre d'atome de carbone est généralement compris entre 4 et 36. La chaine carbonée peut présenter une ou plusieurs insaturations. La combinaison entre un groupement glycérol et trois acides gras distincts donne un triglycéride, un lipide relativement courant.

voire à un taxon donné (se reporter aux références du Tableau 2-1). Ils permettent aussi d'étudier le devenir et les processus de diagenèse précoce que la MO subit avant et après son dépôt (Canuel et Martens, 1993 ; Wakeham et al., 1997 ; Waterson et Canuel, 2008). Dans l'environnement, les AG sont présents sous trois formes distinctes qui diffèrent en termes de réactivité (Bianchi et Canuel, 2011b) :

- les AG dissous dans les eaux interstitielles qui sont généralement peu abondants.

- les AG estérifiés qui sont généralement très abondants et qui sont des constituants des cires, des triglycérides et des phospholipides. Ils s'extraient facilement dans les solvants organiques ce pourquoi dans la littérature ils sont définis par les termes « free fatty acids » ou « solvent extractible fatty acids ».

- les AG combinés à la fraction organo-minérale insoluble (« bound fatty acids ») qui nécessitent une hydrolyse acide ou basique en plus d'une extraction au solvant. Cette hydrolyse est nécessaire pour rompre les liaisons que ces AG entretiennent avec la fraction insoluble afin de les libérer (Killops et Killops, 2005 ; Burdige, 2007).

En fonction des objectifs de l'étude les protocoles d'extraction peuvent être adaptés pour extraire ces différentes formes (Figure 2-5). Dans le cadre de ce travail, les « AG totaux » ont été considérés (chapitres 4 et 6).

L'attribution d'une source de MO à un AG spécifique ou bien à un groupe d'AG prédéfini tient compte en grande partie de la littérature. Le Tableau 2-1résume les différents AG utilisés dans le cadre de ce travail (chapitre 6) et la littérature qui y est associée.

Les AG saturés à longue chaîne (≥ 24C) sont spécifiques des cires épicuticulaires des végétaux supérieurs (Wannigama et al., 1981) et peuvent être utilisés comme indicateurs de MO dérivant des plantes vasculaires. Ils peuvent être conservés longtemps dans l'environnement marin en comparaison des AG polyinsaturés (Wakeham et al., 1997) et peuvent servir de traceurs de MO terrigène (Saliot et al., 2002). Certains AG polyinsaturés (C18:2ω6 et au C18:3ω3) sont également présents en concentrations élevées dans les feuilles des végétaux supérieurs et peuvent être des indicateurs de MO fraichement synthétisée dans les systèmes fluviatiles (Mortillaro et al., 2011). Ils entrent aussi dans la composition des

algues vertes (Demott et Müller-Navarra, 1997) et lorsqu'il est associé au C18:1ω7 dans les sols, le C18:2ω6 peut être considéré comme un marqueur fongique (Frostegard et al., 2011).

Tableau 2-1. Sources d'AG considérées dans le cadre de ce travail à partir de la littérature

Sources d'AG		saturés	mono-insaturés	poly-insaturés	autres	ref
cires épicuticulaires des végétaux supérieurs		C ≥24		C18:2ω6cis		a, b
algues vertes				C18:2ω6cis		c
champignons			C18:1ω9	C18:2ω6cis		d, e
bactéries (marine or terrestre)		C15, C17, isoC15, isoC17 , ai C15, aiC17	C18:1ω7, C16:1ω7		ß hydroxylés	f, g, h, i, j, k
plancton/labilityé	global	C14, C16, C18		poly-insaturés sauf C18:2ω6cis		b, l, m
phytoplancton	diatomées		C16:1ω7	C20:5ω3		c, n, o
	dinoflagellées		C18:1ω7	C22:6ω3		p, q

[(a)]Wannigama et al. (1981); [(b)]Bianchi et Canuel. (2011b) ; [(c)]Demott et al. (1997) ; [(d)]Frostegard et al. (2011) ; [(e)]Frostegard et Baath. (1996); [(f)]Perry et al. (1979) ; [(g)]Cardoso et Eglington. (1983); [(h)]Goosens et al. (1986); [(i)]Wakeham. (1999); [(j)]Nichols et al. (1984); [(k)]Kaneda. (1991); [(l)]Gogou et Stephanou. (2004); [(m)]Meyers. (1997); [(n)]Volkman. (1989) ; [(o)]Viso et Marty (1993); [(p)]Mansour et al. (1999); [(q)]Volkman . (1998).

Tous les autres AG polyinsaturés sont pris en compte dans cette étude comme marqueurs phytoplanctoniques et rendent compte de la labilité plus importante de la MO marine comparée à la MO terrestre. Certains de ces AG permettent d'identifier des taxons phytoplanctoniques précis. Par exemple, le C20:5ω3 est un biomarqueur généralement utilisé pour caractériser les diatomées d'eau douce et marine (Volkman et al., 1989), alors que le C22:6ω3 est abondant dans les dinoflagellés (Volkman et al., 1998 ; Mansour et al., 1999). Pour finir et caractériser une dernière source de MO non négligeable dans les sédiments marins, les AG saturés à nombre de carbone impair (C15 et C17), les AG ramifiés (iso et antéiso), les AG hydroxylés, ainsi que le C16:1ω7 et C18:1ω7 sont considérés comme indicateurs de biomasse et nécromasse bactérienne (références dans le tableau). L'identification des sources par les AG peut être complétée par des analyses isotopiques ($\delta^{13}C$) sur les molécules isolées (Meyers, 1997 ; Dai et Sun, 2007) et permettre ainsi de préciser la source dominante et sa provenance (continentale ou marine). Les AG saturés à courte chaîne (C14 :0, C16 :0, C18 :0) qui sont très abondants dans l'environnement font partie de ces AG ubiquistes. Certains auteurs leur attribuent cependant une origine marine (Gogou et Stephanou, 2004 ; Meyers, 1997).

2.5.2.2 Les tétraéthers archéens et bactériens (GDGT) et le calcul du BIT index

Ces biomarqueurs (Figure 2-6) ont été sélectionnés afin de tracer la composante principale de MO délivrée par le fleuve Congo qui dérive de l'érosion des sols (chapitre 3, section 3.1.4).

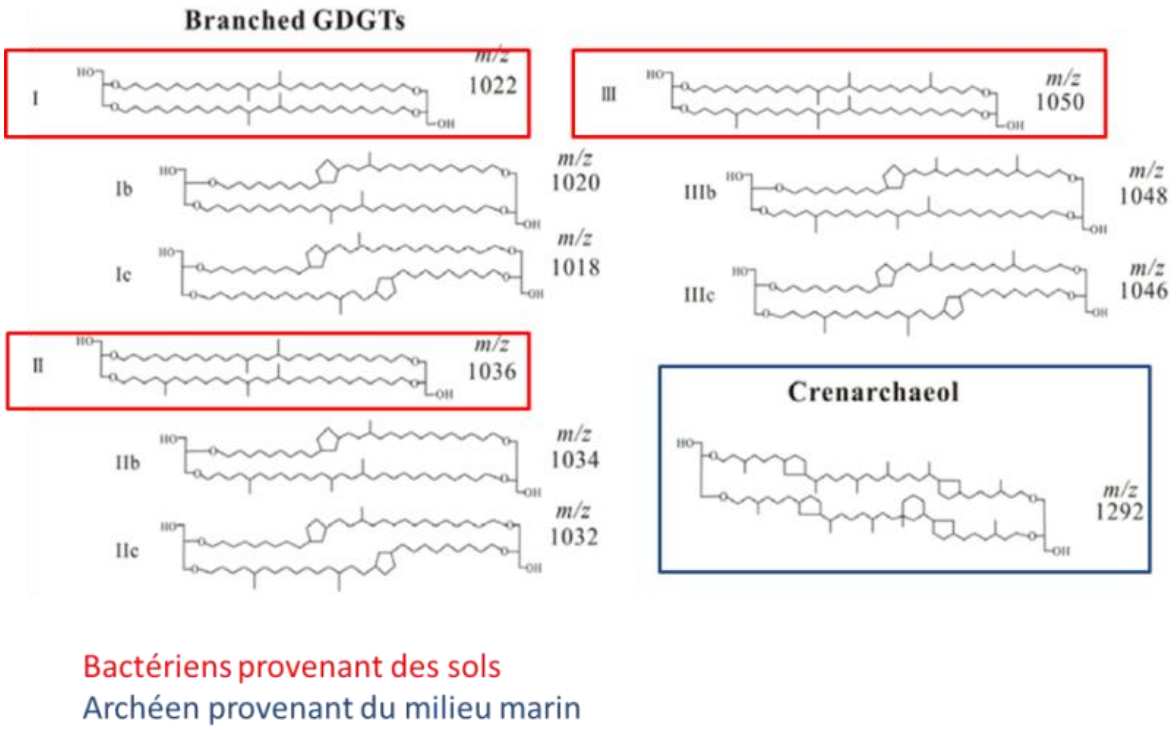


Figure 2-6. Structure des GDGTs ramifiés et du crenarchéol qui appartient à la famille des GDGT isoprénoïdes. Le calcul du BIT index fait intervenir les molécules entourées en rouge et bleu.

Les alkyl tétraéthers de glycerol (GDGTs) sont des lipides présents dans les membrane des archées et de certaines bactéries encore non identifiées à ce jour. On distingue les tétraéthers à chaînes isopréniques, notamment le crénarchaéol biosynthétisé uniquement par les *Thaumarchaeota*, une famille d'archées considérée comme très abondante en milieu marin et lacustre. Parallèlement les tétraéthers à chaînes alkyles ramifiées (brGDGTs) sont présents dans les membranes de certaines bactéries anaérobies abondantes dans les sols. C'est à partir de cette hypothèse aujourd'hui controversée que l'indice BIT « Branched isoprenoid tetraether » (BIT index) a été introduit par Hopmans et al. (2004).

$$\text{BIT index} = \frac{([\text{GDGT I}] + [\text{GDGT II}] + [\text{GDGT III}])}{([Crenarchéol] + [\text{GDGT I}] + [\text{GDGT II}] + [\text{GDGT III}])}$$

Si l'on suppose que les brGDGTs sont produits uniquement dans les sols et le crenarchaeol en milieu aquatique, ce ratio devrait approcher une valeur de 1 pour des échantillons de sol et une valeur de 0 pour des échantillons marins. Une limite à l'utilisation du BIT index est que le crénarchaéol est aussi biosynthétisé par des *Thaumarchaeota* présentes dans les sols et n'est donc pas uniquement produit en milieu aquatique (Schouten et al., 2013). De la même manière, un nombre croissant d'études suggère que les brGDGTs peuvent être produits *in situ* dans les sédiments marins ou lacustres (Schouten et al., 2013). Une étude comparative de la composition en tétraéthers entre les particules de différents fleuves avec les sédiments de la marge continentale portugaise (Zell et al., 2015) a révélé que les brGDGTs étaient principalement apportés par les fleuves et que la production *in situ* de ces composés avait peu d'incidence sur le calcul du BIT index. Ces composés sont considérés comme de bons indicateurs de C_{org} réfractaire pour ce système. Le BIT index reste un très bon marqueur pour définir la contribution relative de MO dérivant des sols (Smith et al., 2012) et est bien adapté à l'étude de ces apports par le fleuve Congo (Hopmans et al., 2004 ; Weijers et al., 2009).

CHAPITRE 3:

Contexte environnemental, géologique et biogéochimique de la zone d'étude

3.1 Le fleuve Congo

3.1.1 Couverture du bassin versant et contexte hydrologique

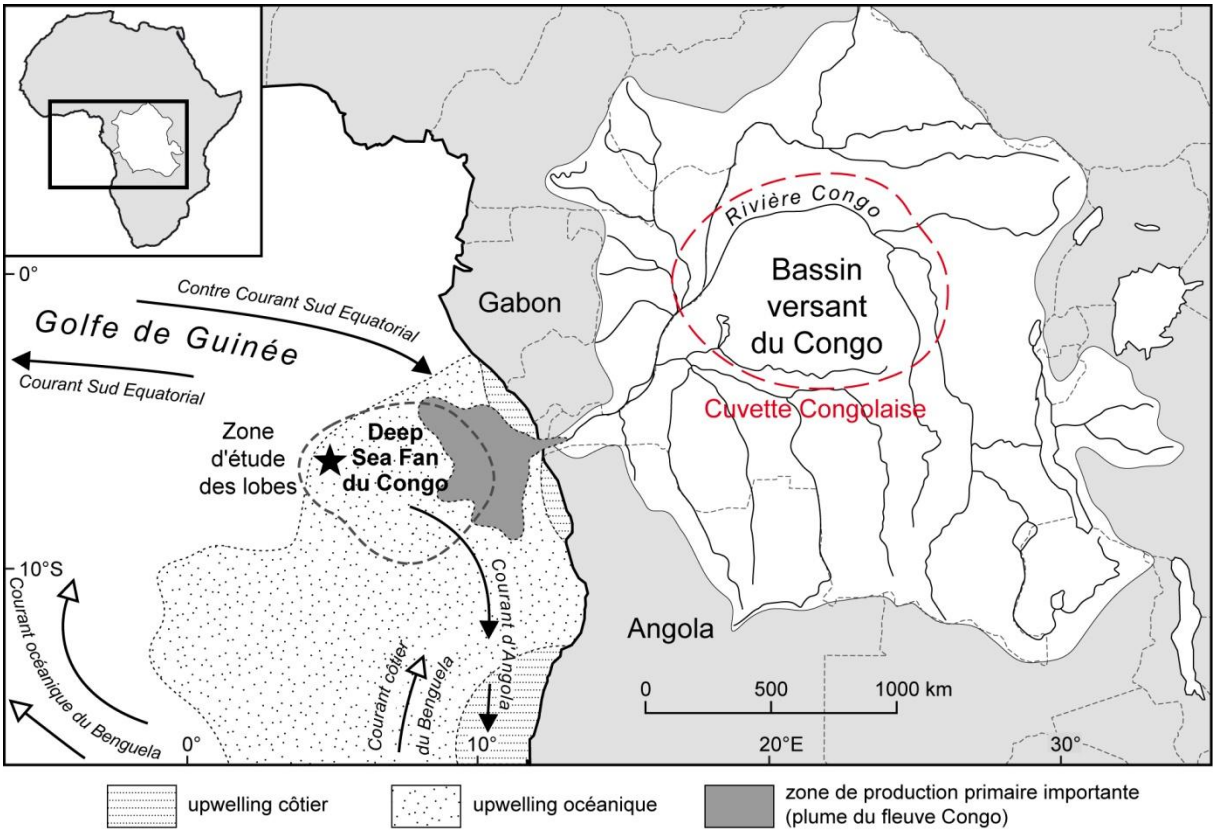


Figure 3-1. Localisation du bassin versant et de l'éventail sous-marin (deep-sea fan) du fleuve Congo. La cuvette congolaise, quelques affluents du fleuve ainsi que la région des lobes sous-marins sont représentés (carte adaptée de Baudin et al., 2010).

Le fleuve Congo (ex-Zaïre) est le second fleuve mondial après l'Amazone par la superficie de son bassin versant ($3{,}70 \times 10^6$ km^2 ; Figure 3-1 ; Tableau 3-1) et en termes de débit (moyenne interannuelle ~ 41000 m^3.s^{-1} ; Figure 3-2) (Mouzéo, 1986 ; Prahl et al., 1994 ; Laraque et al., 2001; Runge, 2007; Laraque et al., 2013). Premier fleuve d'Afrique, il prend sa source sur les hauts plateaux du Katanga situés au sud-est de la République Démocratique du Congo. Il s'étend sur 4700 km, une longueur qui reste discutable du fait du grand nombre de sources qui l'alimentent. Il est alimenté par de nombreux affluents localisés de part et d'autre de

l'Equateur (Figure 3-1), une caractéristique qui lui vaut un régime hydrologique très stable, le plus régulier au monde (Figure 3-2 ; Martins and Probst, 1991 ; Coynel et al., 2005 ; Laraque et al., 2013).

Tableau 3-1. Caractéristiques hydrologiques, sédimentaires et flux de C_{org} pour quelques grands fleuves mondiaux. Les fleuves sont classés en fonction de leur flux de COT (Tableau adapté de l'étude de Coynel et al., 2005).

Fleuve	Superficie du bassin versant (Mkm^2)	Débit ($km^3.\ an^{-1}$)	Décharge sédimentaire ($Tg.\ an^{-1}$)	Flux COP ($Tg.\ an^{-1}$)	Flux COD ($Tg.\ an^{-1}$)	**Flux COT ($Tg.\ an^{-1}$)**
Amazone	6,4	6600	600-1150	6,1	37,6	43,8
Congo	**3,7**	**1325**	**30,7**	**2**	**12,4**	**14,4**
Chang Jiang	1,8	995	480	6	2,1	8,1
Orénoque	1,1	1135	107	1,7	5	6,7
Huang He	0,75	48	900	6,3	0,1	6,4
Lena	2,5	525	20,7	0,6	3,5	4,1
Ganges	1,05	493	520	1,7	1,4	3,1
Mississippi	3	580	500	1,1	1,9	3
Niger	1,2	192	40	0,7	0,6	1,3
Nil	2,9	83	120	0,4	0,3	0,7

Le bassin du fleuve Congo est caractérisé par une certaine diversité climatique allant d'un climat équatorial à un climat tropical humide en s'éloignant de l'Equateur. Globalement, les précipitations annuelles sont importantes et proches de 1550 mm et la température moyenne est de 20 °C (Jones et al., 2013). Ces caractéristiques climatiques expliquent que la plupart des sols du bassin appartiennent au groupe des sols ferralitiques (Figure 3-3 ; Jones et al., 2013).

Très brièvement, ces sols sont très altérés et appauvris en sels nutritifs et en silice et enrichis en minéraux argileux secondaires tels que la kaolinite et en oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium (Ségalen, 1994). Le bassin constitue une vaste pénéplaine (altitude moyenne inférieure à 400 m) jalonnée par de nombreux grands lacs et plaines inondables qui peuvent recueillir et stocker une partie des matières en suspension (Figure 3-3; Mouzéo, 1986 ; Laraque et Olivry, 1996 ; Seyler et al., 2004 ; Laraque et al., 2013). Le bassin versant est occupé par un couvert végétal très important (Figure 3-3). Environ 50 % de la surface du

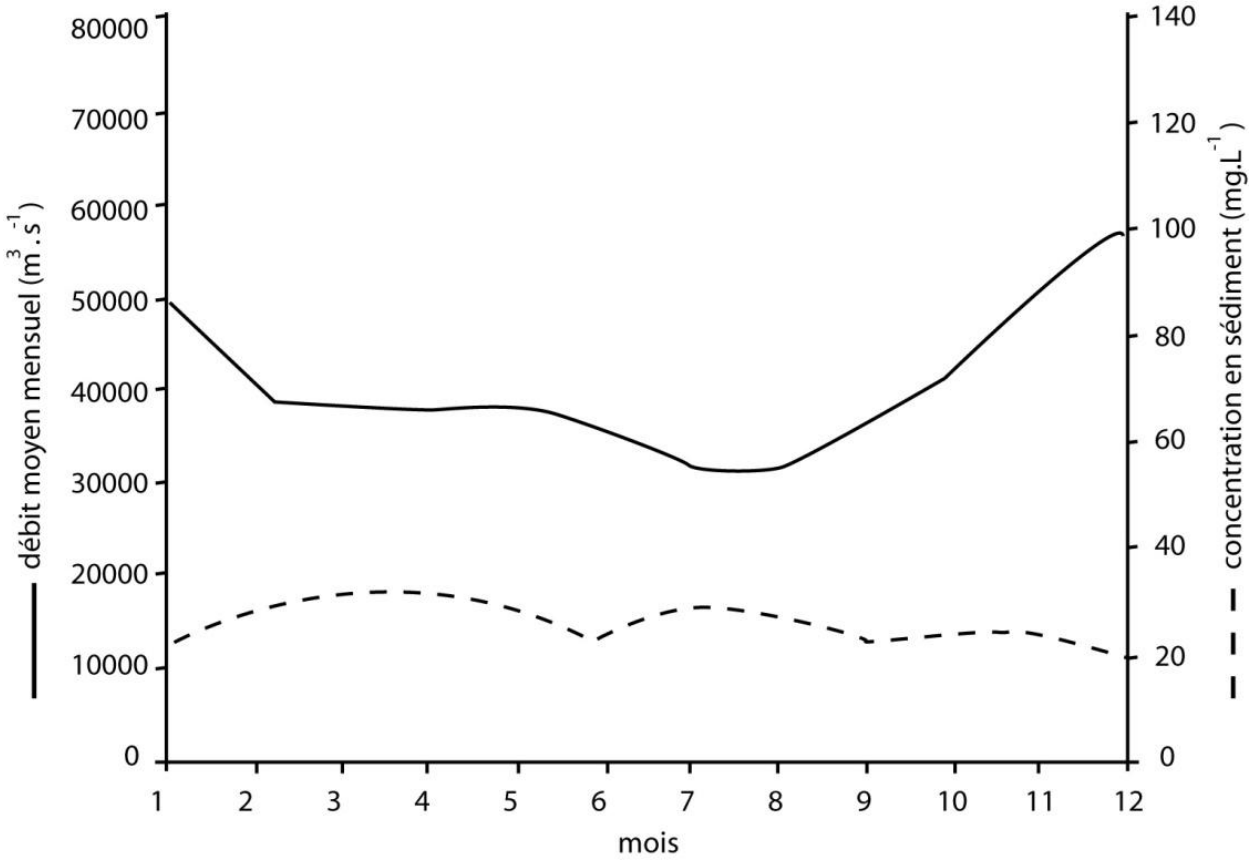


Figure 3-2. Evolution annuelle du débit moyen mensuel ($m^3.s^{-1}$) et de la décharge sédimentaire totale ($mg.l^{-1}$) du fleuve Congo à Brazzaville (période 2006 à 2010, d'après Laraque et al., 2013). Les faibles concentrations en particules ainsi que le régime hydrologique stable traduit par une faible évolution du débit au cours de l'année sont des caractéristiques propres au fleuve Congo.

bassin versant est occupée par des forêts tropicales et subtropicales qui sont entourées par de la savane (De Namur, 1990). Ces forêts denses abritent de nombreux arbres à feuillage persistant qui recouvrent plus de 65 % de la surface du sol. Le bassin du fleuve Congo possède aussi la plus grande étendue de forêts inondées du monde qui peut s'assécher en période aride (Coynel et al., 2005). Cette vaste zone de dépression connue sous le nom de « cuvette congolaise » est extrêmement productive (Figure 3-1). Elle abrite de vastes forêts marécageuses (Figure 3-3) et elle peut être considérée comme un puits de C_{org} terrestre pour l'Afrique avec une quantité de 150 tonnes de C_{org} par hectare contenus dans le premier mètre du sol (Figure 3-4).

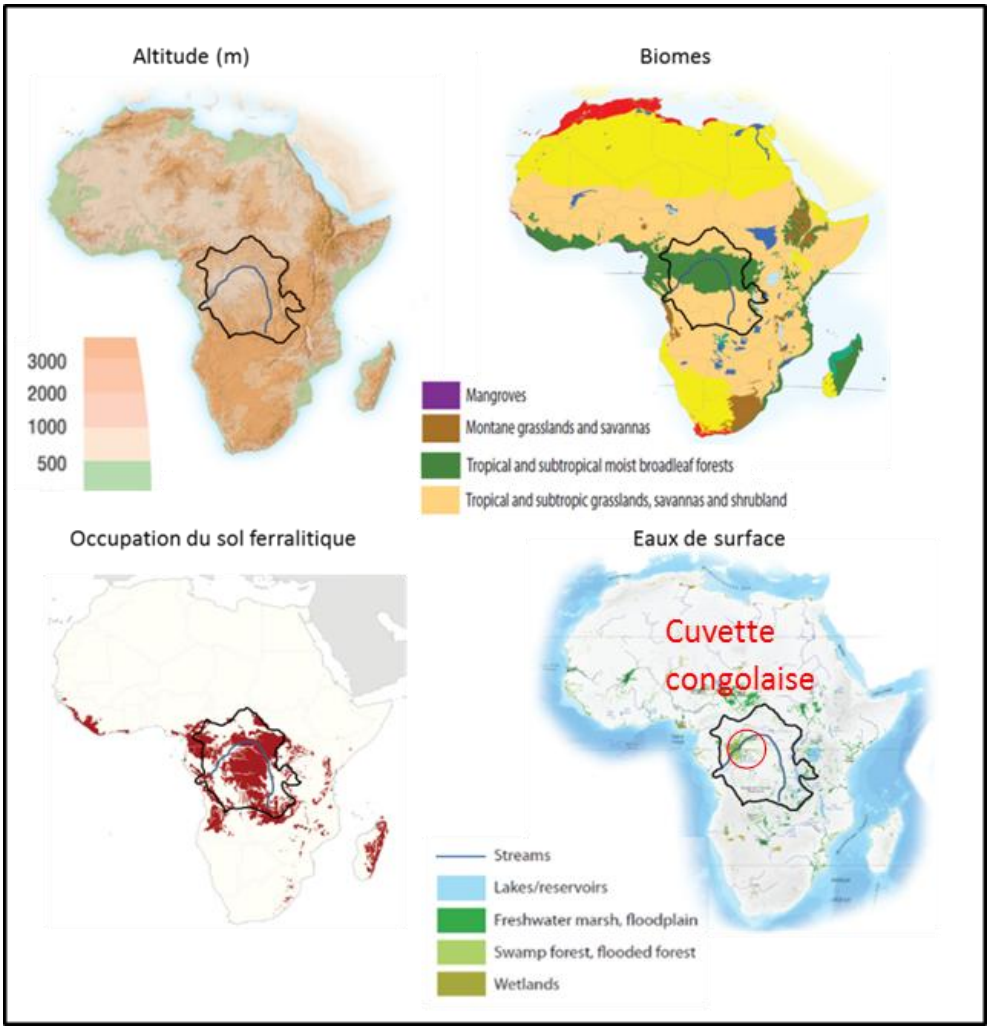


Figure 3-3. Cartes de l'Afrique présentant le positionnement du bassin versant du Congo et certaines de ses caractéristiques géographiques (Jones et al., 2013).

3.1.2 Flux particulaire

Le Congo présente une décharge sédimentaire annuelle de 55×10^6 tonnes ce qui ne le place que 12ème au rang mondial (Wetzel, 1993). Cependant, cette valeur dépend de la période à laquelle les mesures sont effectuées. Dernièrement, Laraque et ses collaborateurs (2013) ont calculé[3] une décharge sédimentaire plus faible de 33×10^6 tonnes.an^{-1} qui concorde avec les études d'Olivry et al. (1988) et de Laraque et al. (2009). D'autres estimations reprises dans la littérature sont celle de Meade. (1996) et de Coynel et al. (2005) qui estiment à 43×10^6

[3] Calculé à partir d'un échantillonnage mensuel entre 2006 et 2010 au pool Malebo.

tonnes et 30,7 × 10^6 tonnes.an^{-1} le débit sédimentaire (Tableau 3-1). Ces études mettent en évidence la difficulté à estimer le flux spécifique de particules exportées par ce fleuve. Ceci s'explique par le fait que ces auteurs ont considéré des suivis temporels et des périodes de mesure différentes. Une cause supplémentaire d'incertitude peut être la difficulté à accéder à la charge de fond du lit du fleuve (« bedload ») durant l'échantillonnage. Le « bedload » représenterait plus de 10 % des apports totaux de sédiments du fleuve Congo à l'océan (Meade, 1996). Quelle que soit la période et la représentativité de ces estimations, leurs valeurs restent faibles en comparaison de beaucoup de grands fleuves mondiaux et s'expliquent par la morphologie, le degré d'altération et le recouvrement du bassin versant.

3.1.3 Contribution au cycle du carbone

Les sols de la République Démocratique du Congo sont très productifs et renferment 19110 Tg de C_{org} (Figure 3-4 ; Jones et al., 2013). Cette caractéristique semble expliquer pourquoi, malgré une décharge sédimentaire faible, le fleuve Congo contribue pour 3,9 % aux apports océaniques globaux annuels en C_{org} terrigène (Martins et Probst, 1991). Le Congo est le second exportateur mondial de C_{org} après l'Amazone et délivre chaque année 14,4 Tg de C_{org} à l'Océan Atlantique équatorial dont 2 Tg se trouvent sous forme particulaire (COP) (Tableau 3-1; Coynel et al., 2005). Il n'est ainsi classé que 5ème en termes d'export de COP. Ce dernier résultat s'avère impressionnant si on considère la relation entre flux particulaire et flux de COP (COP/MES[4]) pour les grands fleuves mondiaux.

Par exemple, les fleuves Amazone, Huang He et Chang Jiang délivrent au moins seize fois plus de sédiments, mais seulement trois fois plus de COP à l'océan global en comparaison du fleuve Congo (Tableau 3-1). En considérant que les concentrations en particules dans le fleuve Congo sont de l'ordre de 20 mg. l^{-1} (Figure 3-4 ; Coynel et al., 2005 ; Laraque et al., 2013) et qu'à proximité de l'embouchure les concentrations en COP sont de 2 mg. l^{-1} (Coynel et al., 2005), le rapport COP/MES du Congo s'élève au moins à 2/20 alors qu'en comparaison l'Amazone présente un rapport COP/MES de 1/50.

[4] MES pour matière en suspension

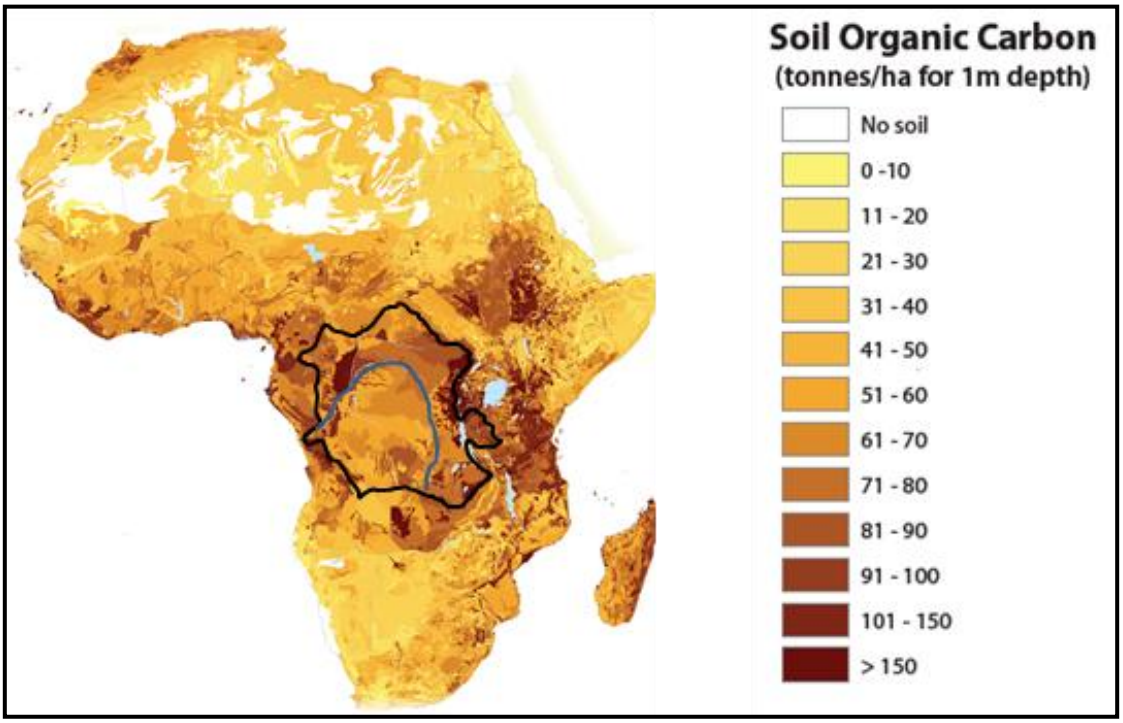


Figure 3-4. Cartographie du contenu en C_{org} des sols de l'Afrique (Jones et al., 2013).

Le fleuve Congo a donc pour spécificité unique de présenter un rapport COP/MES très élevé. Ces apports sont toujours importants et peuvent être renforcés lorsque le débit du fleuve augmente. En effet, l'érosion des rives mène à l'augmentation du flux de MO du fleuve (Delaune, 1995).

Si le carbone organique dissous (COD) ainsi qu'une fraction du carbone associé à des particules fines sont principalement exportés dans le panache du fleuve vers le large (Cadée, 1984 ; Pak et al., 1984) la plupart du COP est exporté suivant un mode de transfert très puissant caractéristique du fleuve Congo (section 3.3.2). Le COP sédimente dans un canyon sous-marin qui incise sur 30 km l'estuaire du fleuve et qui assure une connexion directe entre le continent et la plaine abyssale via des courants de turbidité (Heezen et al., 1964). La connexion du canyon a permis et permet d'alimenter continuellement en sédiment l'éventail sous-marin profond du Congo qui est donc considéré comme un centre de dépôt majeur de C_{org} en Océan Atlantique Sud (Babonneau et al., 2002, 2010 ; Savoye et al., 2000, 2009).

3.1.4 Caractérisation biogéochimique du matériel organique particulaire du fleuve au pool Malebo

Malgré son importance en termes de transfert de carbone à l'Océan Atlantique, peu d'études biogéochimiques ont été menées sur la MO délivrée par le fleuve Congo. Certains auteurs ont étudié la composition du COP à différents sites dont le pool Malebo (Figure 3-5) qui est considéré comme un site stratégique pour étudier l'export de matière à l'Océan Atlantique (Spencer et al., 2012).

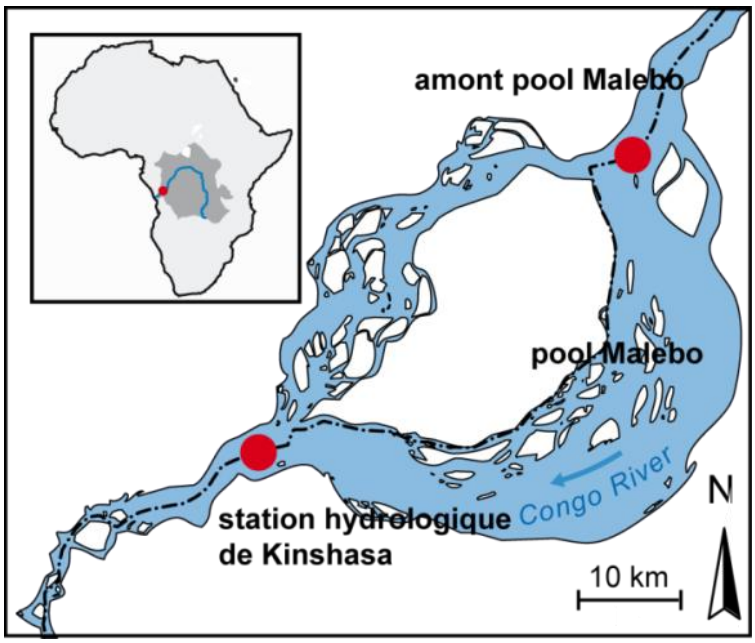


Figure 3-5. Carte du pool Malebo indiquant la position des stations d'échantillonnage du fleuve citées dans le Tableau 3-2. La station hydrologique de Kinshasa constitue le site de référence utilisé dans le cadre de cette thèse.

Le pool Malebo (anciennement nommé pool Stanley) est long de 35 km et large de 23 km et constitue une zone où le débit du fleuve Congo diminue (Figure 3-5). De part et d'autre du pool, les dépôts successifs des alluvions riches en silts et sables ont mis en place des terrasses fluviatiles sur lesquelles les capitales Kinshasa et Brazzaville se sont largement développées. De nombreuses îles inondables éparses jalonnent le fleuve au niveau du pool (Runge, 2007 ; Jones et al., 2013). Les résultats des analyses de COP obtenus en amont du pool Malebo ont permis de conclure que les apports de COP y sont importants et constants aussi bien par leur quantité

Tableau 3-2. Valeurs des « end-members » biogéochimiques obtenus sur le matériel particulaire du fleuve Congo et utilisés dans cette thèse (Stetten et al., 2015). (1)Mouzéo (1986) : Valeur moyenne de $\delta^{13}C$ calculée pour la période 1976-1984 ; Valeur moyenne de C/N calculée sur quelques mois pour l'année 1983. (2)Mariotti et al. (1991) : Valeurs moyennes calculées pour la période 1976-1983. (3)Spencer et al. (2012)

Localisation	Fraction	% C_{org}	$\delta^{13}C_{org}$ (‰)	$\delta^{15}N$ (‰)	C/N	Ages ^{14}C (BP)	C :V	S :V	Conclusions
(1,2) Amont du Pool Malebo	totale	-	-27,3	-	10,2	-	-	-	COP des forêts dérivant des plantes en C3. Concentration et composition constante dans le temps
	totale	7,2	-26,7±0,4	-	8,2	-	-	-	
(3) Aval du Pool Malebo Kinshasa	grossière (> 63µm)	6,0	-27,2	4,9	18	moderne	0,24	0,95	débris végétaux dérivant des plantes relativement frais et bien préservés
	fine (< 63µm)	7,0	-28,8	5,5	12,5	576	0,12	0,81	MO très altérée dérivant de l'érosion des sols

que par leurs caractéristiques géochimiques (Tableau 3-2). Ce COP a été caractérisé comme provenant du sol des forêts où la végétation est dominée par des plantes en C3 (Tableau 3-2 ; Mariotti et al., 1991). Coynel et al. (2005) ont observé qu'il y avait une perte de matière en suspension et du COP entre l'amont et l'aval du pool Malebo qui a été interprétée comme la conséquence d'un confinement des particules par sédimentation dans le pool. Plus récemment, Spencer et son équipe ont étudié la MOP (> 63µm et < 63µm) acheminée par le fleuve Congo en amont et en aval du pool Malebo ainsi qu'à l'embouchure (Spencer et al., 2012). Ils n'ont pas observé de modification significative des caractéristiques géochimiques de la MOP entre ces trois sites et recommandent fortement de considérer la station hydrologique de Kinshasa pour étudier l'export de MO à l'Océan Atlantique. Ils justifient ce choix en partie par des raisons pratiques d'échantillonnage et de suivi temporel. Les 500 km de fleuve qui séparent la sortie du pool Malebo du canyon présentent 133 km de rapides, 66 cascades dont une de 40 mètres de hauteur ce qui rend très difficile la navigation et l'échantillonnage (Runge, 2007). En plus de ces recommandations logistiques, leur étude a apporté des informations précieuses sur la composition élémentaire (% C_{org}, % N, C/N), isotopique ($\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$ et $\Delta^{14}C$) et biochimiques (dérivés de la lignine) du matériel particulaire fin et grossier (Tableau 3-2). La fraction de MOP grossière (> 63µm, 17,3% de la fraction particulaire totale) consiste en des débris végétaux dérivant des plantes en C3 globalement frais et peu dégradés. La fraction fine qui domine le matériel particulaire (< 63µm, ~82,7 % de la fraction particulaire totale) est associée à une MO âgée (~570 ans) fortement associée à la fraction minérale qui dérive de l'érosion des sols. Cette fraction est très enrichie en composés azotés comme en témoignent les valeurs de $\delta^{15}N$ plus élevées et surtout les valeurs de C/N plus faibles. Les mécanismes d'enrichissement en azote de ces particules restent encore à éclaircir pour le fleuve Congo et dérivent de processus de dégradation qui pourraient être très intenses au niveau des zones de confinement (cuvette congolaise et pool Malebo). Une étude en laboratoire effectuée sur des prélèvements du fleuve Amazone s'est penchée sur le comportement d'adsorption de composés organique et inorganiques azotés dissous à la surface de particules fines dérivant des sols (argiles, aluminosilicates) (Aufdenkampe et al., 2001). Les auteurs ont mélangé ces deux fractions à un temps initial et ont suivi l'évolution temporelle de leur composition organique (carbone, azote et acides aminés). Ils ont observé une perte nette de composés organique azotés dans la phase

dissoute compensée par un enrichissement de ces composés dans la phase particulaire. Cette observation leur a permis de conclure à une adsorption préférentielle d'acides aminés basiques initialement présents dans la phase dissoute à la surface des particules d'argile. En milieu naturel ou le pH est < 8 les acides aminés basiques sont chargés positivement alors que les aluminosilicates sont globalement chargés négativement. Ainsi, par simple attraction électrostatique, les acides aminés chargés positivement peuvent être adsorbés à la surface des particules. La relation linéaire obtenue entre C_{org} et azote pour la fraction particulaire présentant une ordonnée à l'origine égale à 0 leur a permis d'écarter toute contribution d'ammonium (NH_4^+) qui pourrait être adsorbé à la surface des minéraux. Ces observations sont globalement admises pour les particules fines dérivant des sols (Hedges et Oades, 1997) et ont été reprises par Spencer et al. (2012) pour le fleuve Congo. Leur étude est actuellement la plus complète pour décrire la composition de la MOP délivrée par le Congo, et sera pour cette raison utilisée comme référence dans mon travail de thèse. Ma réflexion s'est fortement appuyée sur leurs résultats pour comprendre le devenir de cette matière une fois transférée au système turbiditique du Congo et à la région des lobes (chapitres 5 et 6).

3.2 Les régimes de production des eaux de surface de l'océan Atlantique Sud

Le bassin d'Angola est caractérisé par une dynamique océanique assez complexe qui influence nettement la productivité des eaux de surface en y renouvelant continuellement les apports de sels nutritifs. La Figure 3-6 permet d'identifier les zones de forte productivité qui sont caractérisées par les concentrations les plus élevées en chlorophylle a (indicateur indirect de la biomasse phytoplanctonique). Les zones de forte productivité sont concentrées sur les côtes africaines et dans le panache du fleuve. La production primaire dans la région varie globalement entre 50 gC. $m^{-2}.a^{-1}$ dans les eaux oligotrophes et 450 gC. $m^{-2}.a^{-1}$ dans les eaux eutrophes (Berger, 1989; Wenzhöfer et Glud, 2002). Le courant côtier du Benguela (CCB) est sous l'influence des alizées et remonte le long des côtes de l'Afrique du sud-ouest (Namibie et Angola). Cette dynamique soutient la présence d'une zone d'upwelling pérenne où la productivité est au moins égale à 200 gC. $m^{-2}.a^{-1}$ et explique que les taux d'accumulation de

biomasse phytoplanctonique dans les sédiments sous-jacents soient très élevés dans cette zone (Berger et al., 1989 ; Schefuss et al., 2004 ; Mollenhauer et al., 2004).

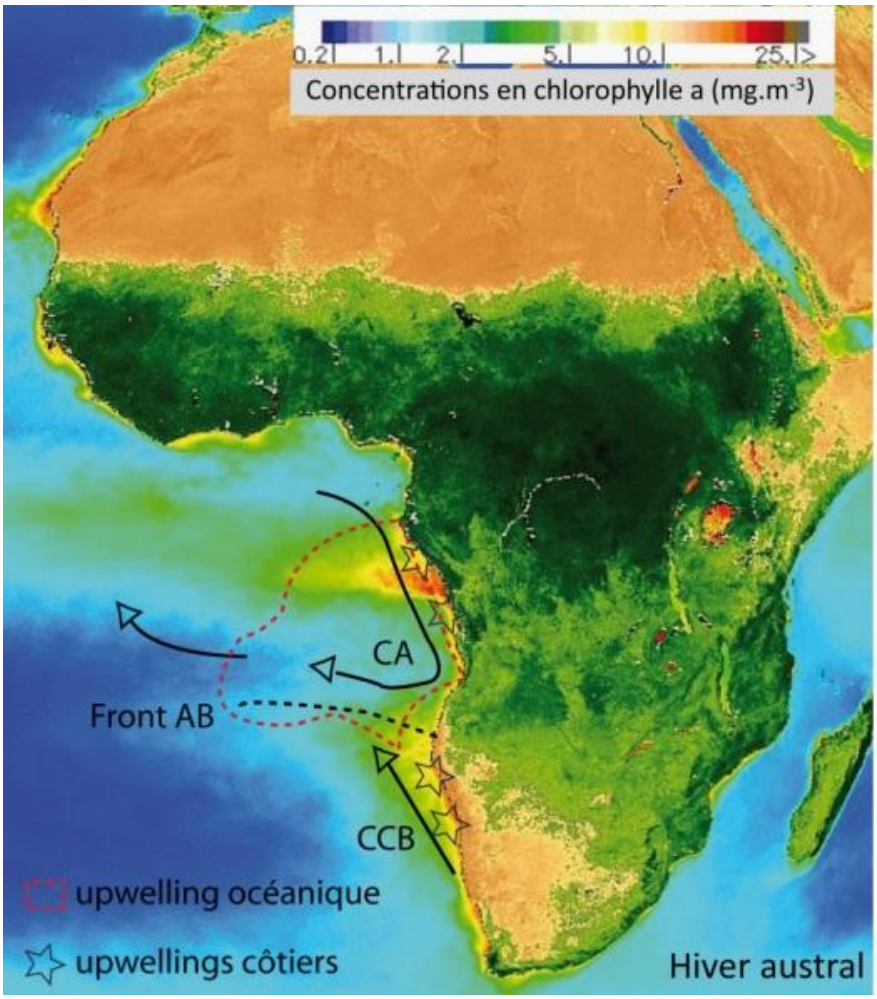


Figure 3-6. Carte de l'Afrique et du bassin de l'Angola montrant (1) certains courants de surface, (2) les zones d'upwellings (d'après Schefuss et al., 2004) et (3) l'étendue du panache chlorophyllien du fleuve Congo et les valeurs de production primaire associées (seawifs.gsfc.nasa.gov). CA : courant de l'Angola ; CCB : courant côtier du Benguela ; Front AB : front Angola-Benguela.

Plus au nord, le courant de l'Angola (CA) longe les côtes de l'Afrique Equatoriale et converge vers le CCB. La rencontre de ces deux courants se traduit par la présence du front Angola-Benguela qui marque une frontière physique entre ces deux régions. Au nord du front, la zone qui recouvre globalement l'éventail sous-marin du Congo est influencée par un régime d'upwelling particulier et par les apports du fleuve Congo. Des upwellings côtiers persistent de part et d'autre de l'embouchure du fleuve et enrichissent les eaux de surface en

nitrate et en phosphate (Schneider et al., 1994 ; Schefuss et al., 2004). Ces eaux migrent vers le large et se mélangent aux eaux du panache du fleuve Congo qui sont particulièrement riches en ions silicates (van Bennekom et al., 1978). Le panache est observable jusqu'à environ 800 km des côtes (Figure 3-6; van Bennekom and Berger, 1984). Les mesures de transmission lumineuse effectuées suivant deux transects « embouchure-large » ont révélé que le panache de surface est extrêmement stratifié ce qui tend à limiter les échanges verticaux (Pak et al., 1984). Cette stratification sépare les eaux de surface des eaux profondes qui sont caractérisées par des processus biogéochimiques distincts. Les eaux profondes sont le siège d'une reminéralisation bactérienne intense du COP acheminé par les turbidites qui entraine une consommation importante d'oxygène et une production de sels nutritifs tels que des nitrates ou des phosphates (Vangriesheim et al., 2009). Cadée. (1978) a étudié l'évolution du C_{org}, de la chlorophylle-a et de certains organismes planctoniques en fonction de la salinité dans le panache (Figure 3-7). Du plancton provenant des eaux douces du fleuve est observable dans le panache jusqu'à des salinités d'environ 19,6. Ces organismes sont morts et sont (1) non identifiables ou (2) des diatomées d'eau douce (*Melosira granulate var. angustissima*) ou (3) des algues vertes appartenant aux genres *Scenedesmus, Ankistrodesmus* et *Crucigera* (Cadée, 1978). Le maximum de productivité est observé à partir de 150 km de l'embouchure du fleuve (salinité de 30 ‰) et se traduit par des concentrations élevées en chlorophylle-a et en COP et par une diminution nette des concentrations en nitrates, phosphates et silicates (Figure 3-7) qui sont indispensables à l'activité photosynthétique qui n'est plus limitée ni par des eaux trop turbides limitant la pénétration de la lumière dans la couche euphotique, ni par les salinités trop faibles (Cadée, 1978 ; Pak, 1984). A cette distance des côtes, la production primaire a été estimée à 200 mg C. m^{-2} .j^{-1} (Cadée, 1978) et est dominée par l'activité de diatomées (*Chaetoceros*) dans le panache alors qu'au nord du panache, l'activité de petits organismes flagellés domine.

Dans le panache, les diatomées captent entre 40 % à 90 % de la silice dissoute acheminée par le fleuve et une estimation très grossière indique qu'elles contribueraient entre 40 % et 60 % à la productivité totale (van Bennekom and Berger, 1984). Cette étude démontre en partie que les apports de sels nutritifs par les upwellings et par le fleuve Congo à l'océan assurent une production importante de biomasse planctonique dans le bassin d'Angola qui peut alimenter les sédiments de l'éventail (Schefuss et al., 2004).

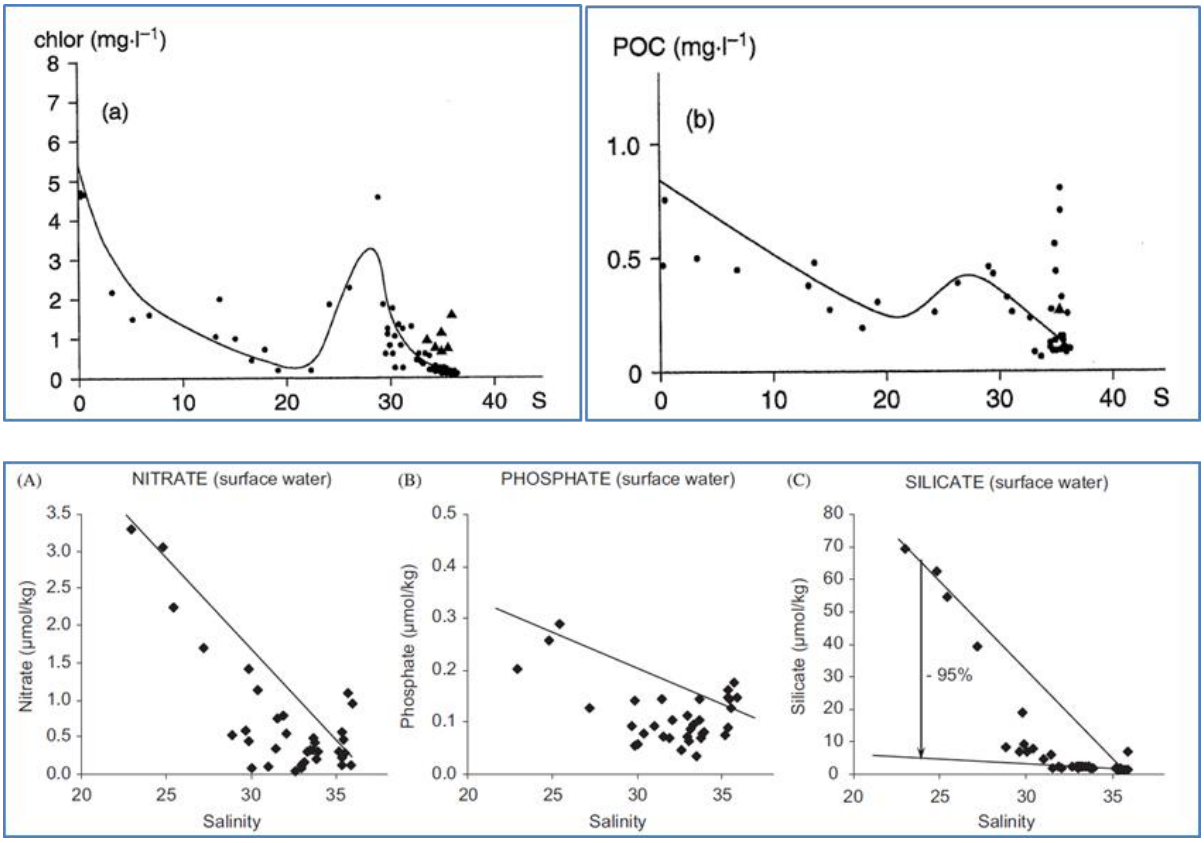


Figure 3-7. Evolution de la teneur en chlorophylle a et en COP dans le panache du fleuve (Cadée, 1978) et relation avec les concentrations en sels nutritifs (Vangriesheim et al., 2009) illustrant la zone de forte productivité aux alentours d'une salinité de 30 ‰ (~ 250 km des côtes).

3.3 Le système turbiditique du Congo: éléments de géologie

3.3.1 L'éventail sous-marin du Congo

L'éventail sous-marin du Congo est situé sur la marge continentale passive Congo-Angola, laquelle s'est mise en place lors de l'ouverture de l'Océan Atlantique Sud durant le Crétacé inférieur (130 Ma) (Figure 3-8 ; Figure 3-9 ; Savoye et al., 2000 ; Babonneau, 2002). Les nombreux apports sédimentaires terrigènes qui ont transité par le canyon depuis l'Oligocène (34 Ma) sont à la base de la construction des trois grands édifices sédimentaires (nord, axial et sud) qui le constitue (Savoye et al., 2000). C'est l'un des plus importants éventails sous-marin

au monde, il s'étend sur près de 1000 km au large des côtes africaines et couvre une surface estimée à 330 000 km^2 équivalente à celle de l'Amazone pour un volume de 0,7×10^6 km^3 (Anka et Séranne, 2004).

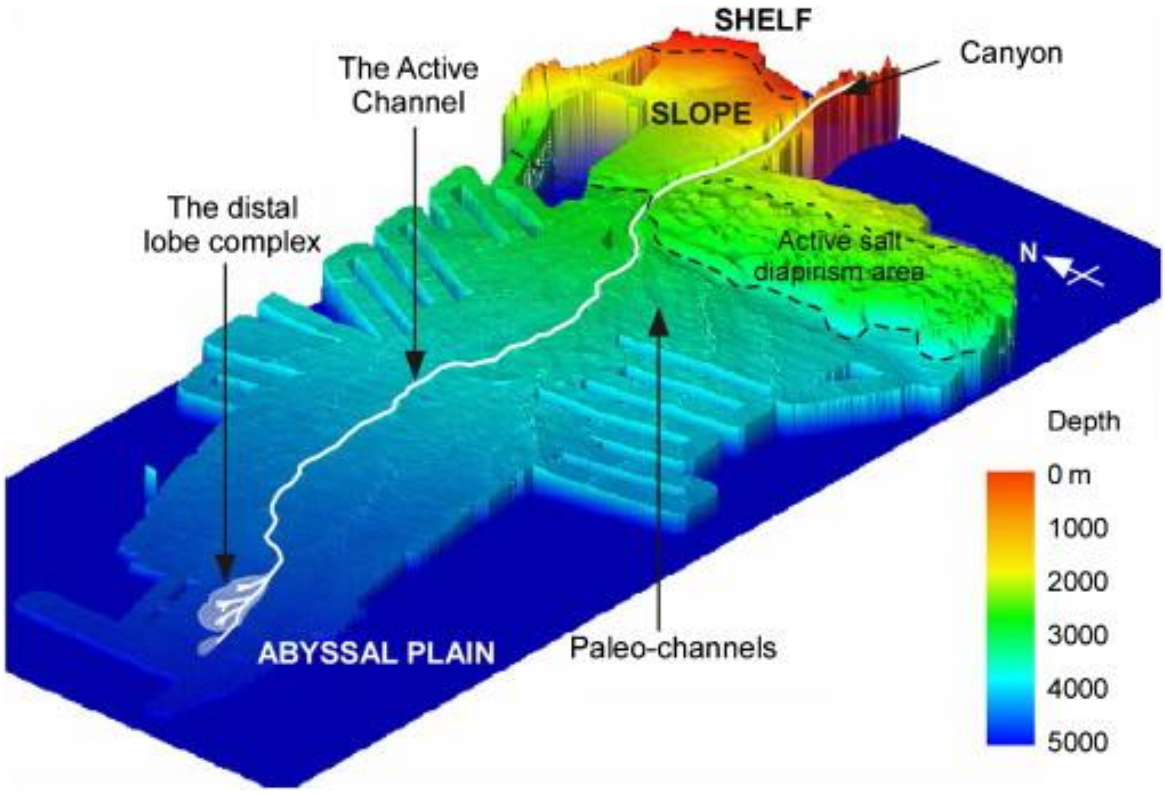


Figure 3-8. Structure générale du système turbiditique du Congo et localisation des lobes sous-marins (Savoye et al., 2009).

Le contexte géologique de ce système turbiditique a été étudié pour la première fois lors du projet ZAïNGO né de l'association entre l'Ifremer et TOTAL (partenariat IFREMER – fondation TOTAL). Des corrélations stratigraphiques ont été réalisées à partir des lignes sismiques croisant les sites de forages du leg ODP 175 et ont révélé que l'ensemble des systèmes cartographiés, sur une surface équivalente à 200 000 km^2 pourraient dater du Quaternaire (2,5 Ma) (Savoye et al., 2000). Cette exploration a permis de mettre en évidence l'existence de plus de 80 paléochenaux et d'un chenal actif méandriforme d'une longueur totale dépliée de 1135 km (Babonneau, 2002 ; Savoye et al., 2009 ; Figure 3-8 et Figure 3-9) qui s'écoule globalement de l'est vers l'ouest et qui connecte le canyon au complexe des lobes situé sur la plaine abyssale (Babonneau et al., 2002, 2010 ; Savoye et al., 2000, 2009).

3.3.2 Du canyon au complexe des lobes

Les travaux de thèse de N. Babonneau. (2002) ont apporté des connaissances indispensables sur la structure bathymétrique de ce système sédimentaire récent (Figure 3-9 ; Babonneau et al., 2002).

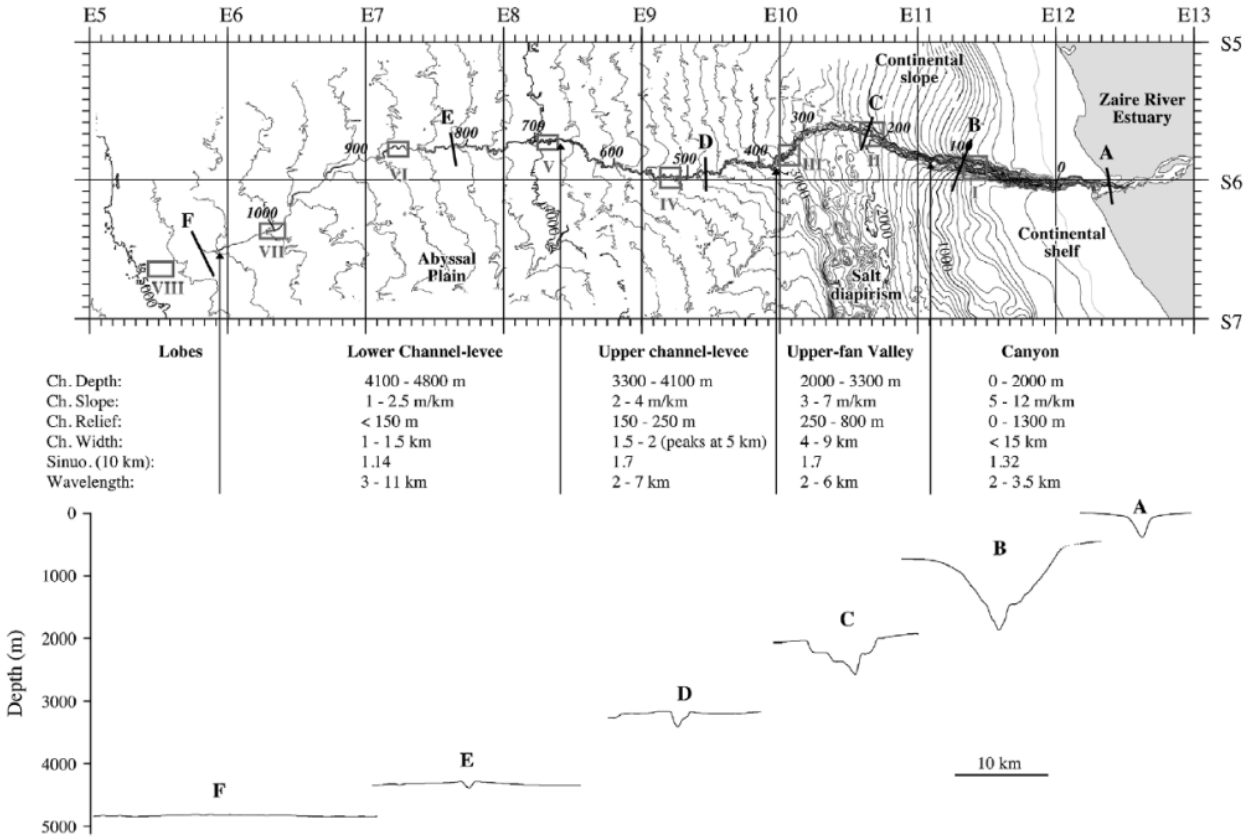


Figure 3-9. Bathymétrie et profil du canyon et du chenal actif méandriforme (Babonneau et al., 2002).

Le canyon entaille profondément le talus et le plateau continental et remonte sur 30 km l'embouchure du fleuve où il présente une profondeur d'environ 400 m (point A ; Figure 3-9). Très vite, il s'élargit et à 2000 m de profondeur il est large d'environ 15 km et profond d'environ 1300 m (point B ; Figure 3-9). Il présente un profil en V ce qui témoigne de l'importance des processus d'érosion de ses flancs par le passage rapide de courants de turbidité. Cette activité turbiditique a été mise en évidence par la rupture de nombreux câbles sous-marins à la fin des années 1880 (Heezen et al., 1964). Le canyon récolte la plupart du

matériel particulaire acheminé par le fleuve (Pak et al., 1984) et la pente y est tellement forte que des avalanches sous-marines (turbidites ou courants de turbidité) y sont déclenchées principalement à cause des excès de charge sédimentaire qui déstabilisent les zones d'accumulation importantes (Heezen et al., 1964 ; Khripounoff et al., 2003 ; Vangriesheim et al., 2009). Ces avalanches sont entrainées et circulent par le phénomène de gravité le long du chenal actif dont la largeur diminue (point C ; Figure 3-9). A environ 3000 m de profondeur, le système est caractérisé par une structure chenal-levée très prononcée (points D et E ; Figure 3-9) car les courants de turbidité débordent du chenal. Khripounoff et al. (2003) ont enregistré un de ces courants de turbidité en déployant des pièges à particules et un courantomètre dans le chenal à une profondeur d'eau de 4000 m. Le 8 mars 2001, un courant chargé de sables grossiers et de débris végétaux d'une vitesse au moins égale à 121 $cm.s^{-1}$ a fortement détérioré leur matériel traduisant le caractère discontinu et extrêmement puissant de ces courants turbiditiques. Les débordements des écoulements turbides se déposent sur les bords du chenal ce qui mène à l'édification des levées. Ces processus de dépôt gravitaire expliquent le fait que le fond du chenal est chargé en particules grossières telles que des sables alors que les levées récoltent les particules les plus fines et les moins denses, plus facilement remises en suspension. Ces processus de dépôt ont donc un impact sur la distribution des particules et potentiellement sur la distribution de la MO qui y est associée (Baudin et al., 2010). Les courants de turbidité qui atteignent l'extrémité distale du chenal répandent leur charge sédimentaire sur le complexe des lobes distaux situé à ~760 km des côtes où la profondeur de l'océan atteint entre 4800 et 5100 m de fond (Savoye et al., 2009).

3.3.3 Le complexe des lobes distaux

Le complexe des lobes (Figure 3-10) couvre une surface d'environ 3000 km^2 et présente une architecture caractérisée par une chenalisation marquée et par une progradation vers l'Ouest de cinq lobes adjacents (Savoye et al., 2000 ; Babonneau et al., 2002 ; Bonnel, 2005). Cette région collecte les courants de turbidité qui y meurent car la pente y est faiblement marquée (Figure 3-9) ce qui limite les processus de transit gravitaire. Le chenal s'élargit considérablement le long du complexe provoquant une perte du confinement des courants de turbidité ce qui favorise la dispersion des sédiments surtout à l'extrémité ouest du complexe.

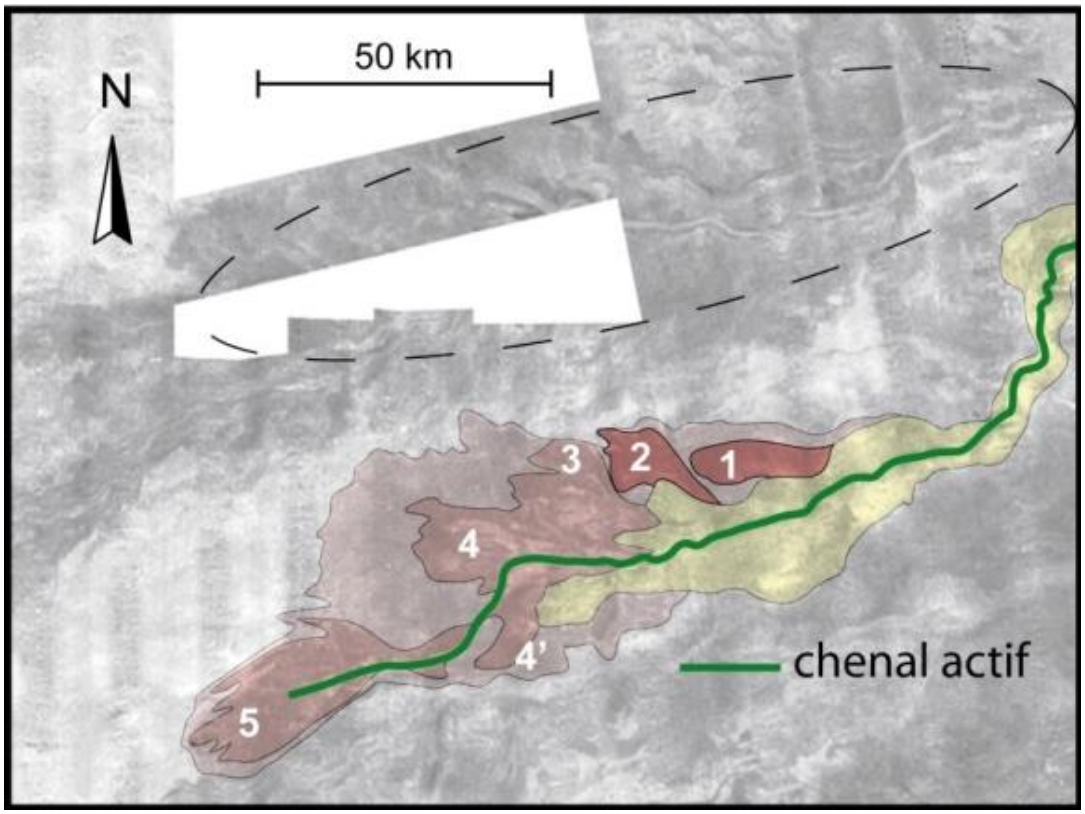


Figure 3-10. Imagerie sonar EM12 du complexe des lobes récent. Cinq lobes d'âges différents sont visibles sur ce complexe, le lobe n° 1 est le plus ancien et le lobe n°5 est le plus récent (Babonneau, 2002). Les pointillés délimitent un complexe de lobes ancien et déconnecté du chenal actif sur lequel le paléo-chenal est encore visible.

3.3.4 Quelles distinctions temporelles entre le complexe des lobes récent et ancien ?

L'étude de la chronologie de la mise en place des 4 premiers lobes indique que le plus ancien est le n°1 et que les autres lobes ont été construits successivement par progradation des dépôts turbiditiques (Savoye, 2000 ; Babonneau, 2002). Le lobe n°5 étant directement situé dans le prolongement du chenal actif est le plus récent (Babonneau, 2002). L'initiation de ce complexe de lobes pourrait remonter à l'Holocène (Dennielou, 2002), alors que le complexe des lobes figuré par les pointillés (Figure 3-10) aurait été mis en place suivant ce même fonctionnement et aurait été abandonné par une bifurcation importante du chenal actif vers le sud (Dennielou, 2002). L'âge précis de ce complexe de lobes n'étant pas renseigné dans la littérature, les travaux de B. Dennielou et de N. Babonneau ont été pris en compte pour

donner un âge relatif à ces sédiments qui se seraient déposés au court du dernier maximum glaciaire de 10 000 à 20 000 ans. Une indication temporelle très informative reste la mesure de l'activité en césium 137 (^{137}Cs) dans les sédiments (Figure 3-11). Le ^{137}Cs est un élément chimique anthropique qui est soluble en milieu marin mais qui reste fortement adsorbé sur les particules provenant du continent.

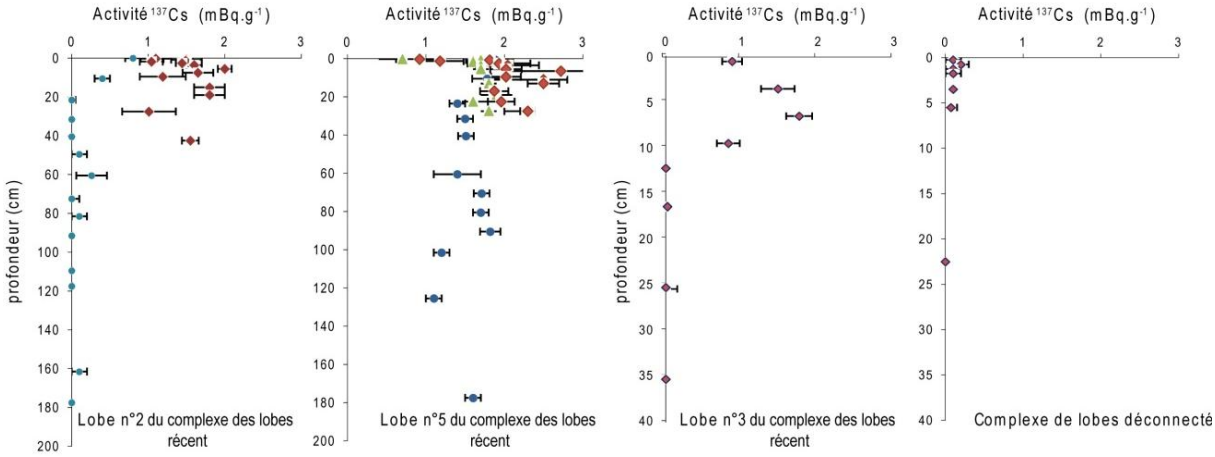


Figure 3-11. Profils de ^{137}Cs pour les lobes n°2, 5, 3 et le complexe déconnecté (Stetten, 2012).

Ce radioélément peut donc servir de marqueur d'érosion des sols et renseigner sur l'origine terrestre des particules (Avery, 1996) et constitue surtout un bon marqueur temporel pour l'étude des systèmes sédimentaires récents comme le complexe des lobes. Le ^{137}Cs permet de travailler sur des échelles de temps très réduites car son pic de production remonte aux essais de bombes nucléaires datant de 1963 (Cochran, 1985 ; Ritchie and Mc Henry, 1990). Ainsi, toute particule contenant du ^{137}Cs se trouvait sur le continent au début des années 60 et s'est déposée dans la région des lobes à un moment précis de ces cinquante dernières années. La Figure 3-11 présente les profils sédimentaires obtenus pour différentes carottes analysées dans le cadre d'un stage de Master 2 (Stetten, 2012). Dans les lobes n° 2, 3 et 5 du ^{137}Cs a été détecté jusqu'à ~40 cm, 15 cm et 220 cm respectivement. De plus, notons que la profondeur de disparition du ^{137}Cs pour le lobe n°5 n'avait pas été atteinte. Ces observations montrent que du sédiment provenant du continent s'est récemment déposé dans les différents lobes du complexe récent. De plus, les différences de profondeur de détection du ^{137}Cs entre les différents lobes et entre les deux complexes de lobes semblent être corrélées à une succession dans l'édification de ces structures. Aucun ^{137}Cs n'a été détecté dans les sédiments de surface

du lobe déconnecté confirmant qu'il n'est plus alimenté par des turbidites. Les lobes n° 2 et n°3 sont situés à quelques dizaines-centaines de mètres au nord du chenal actif. Les sédiments semblent s'y accumuler beaucoup moins en comparaison au lobe n° 5 ou les apports de particules sont incroyablement élevés, fréquents et récents. Dans le chapitre 5, le ^{137}Cs a été proposé comme traceur du matériel continental acheminé par les turbidites afin d'évaluer les conditions de dépôt à chaque site et d'estimer le flux de particules dans le lobe le plus récent. Ces résultats sont cohérents avec la chronologie de la construction du complexe des lobes et ont permis de renforcer le choix des échantillons qui sont présentés dans le chapitre 4.

CHAPITRE 4:

Approches méthodologiques

Des études ont montré que la marge continentale équatoriale africaine reçoit des apports de MO mixtes, marine et terrigène aussi bien sur le plateau continental qu'en milieu profond (Müller et al., 1994 ; Schefuss et al., 2004 ; Treignier et al., 2006 ; Baudin et al., 2010). Les apports terrigènes sont principalement causés par le panache de surface et les courants de turbidité alors que les apports marins, témoignent d'une production marine importante liée au panache du fleuve et aux upwellings. Ces apports marins tendent à diminuer avec la dilution du panache et sont susceptibles d'alimenter la région des lobes qui est située à grande profondeur et très loin des côtes. Cette région est surtout alimentée par des turbidites riches en matériel terrigène. Une teneur moyenne en C_{org} de 3 % a été mesurée dans des sédiments localisés proche de l'entrée du complexe (Rabouille et al., 2009). En estimant que 1,9 cm de ces sédiments se déposent chaque année ($^{210}Pb_{xs}$), un taux d'enfouissement du C_{org} s'élevant à 0,4 $Tg.an^{-1}$ a été proposé (Rabouille et al., 2009). Sachant que cette région de 3000 km^2 ne couvre que 1 % de tout le système turbiditique, il apparait certain qu'elle pourrait constituer un réel puits de C_{org} pour l'Océan Atlantique Sud. Cette région présente donc de multiples intérêts scientifiques et constitue l'objet d'étude du projet Congolobe. Dans le cadre de ce projet, deux campagnes océanographiques : WACS et Congolobe ont permis d'échantillonner six sites différents dans le but de couvrir l'étendue du complexe des lobes. Le chapitre suivant présente le projet Congolobe, les deux campagnes effectuées, ainsi que l'intérêt des sites étudiés.

4.1 Le projet Congolobe et les campagnes océanographiques

4.1.1 Rappel des objectifs du projet Congolobe

Le projet ANR-Congolobe est animé par C. Rabouille (http://www.congolobe.fr/) et rassemble trois partenaires principaux qui sont le LSCE (CNRS-CEA), l'Ifremer et l'UPMC. Ce projet pluridisciplinaire s'attache à comprendre les relations entre les apports de MO du fleuve Congo et le recyclage dans les sédiments ainsi que la présence et le fonctionnement des écosystèmes chimiosynthétiques qui s'y sont développés. Pour ce faire, le projet regroupe des géologues, des géochimistes, des biologistes et des chimistes autour de grandes questions

communes telles que : Quels types et quelles quantités de MO se déposent dans ce système et quels est leur devenir ? Quelles sont les relations entre ces apports de MO, son recyclage dans les sédiments et la présence de communautés microbiennes et animales ? Comment fonctionnent ces écosystèmes dans ce contexte géologique et géochimique particulier ? Pour répondre à ces questions, les objectifs de ce projet sont nombreux et visent à :

(1) déterminer la quantité et l'origine de la MO dans les sédiments par une approche couplée isotopes stables-biomarqueurs.

(2) mesurer les vitesses de sédimentation par l'approche des radioéléments de période courte.

(3) déterminer les taux d'enfouissement de la MO.

(4) mesurer les capacités de recyclage de la MO et de la silice biogène dans les sédiments par des mesures *in situ* et *ex situ.*

(5) étudier le fonctionnement des écosystèmes (types trophiques, mode de nutrition) en lien avec la géologie du milieu.

(6) étudier les sources de fluides réduits et la genèse de sulfures et de méthane.

L'objectif (1) est piloté par le groupe de travail n°3 « Matière organique » du projet Congolobe (coordinateur : F. Baudin). Afin de comprendre la dynamique de la MO dans ce système, un réel effort d'échantillonnage a été réalisé durant les campagnes WACS et Congolobe (Figure 4-1)

4.1.2 Les campagnes

Les campagnes océanographiques WACS (West Africa Cold Seeps) et Congolobe (Figure 4-1) se sont déroulées à bord du navire amiral de l'Ifremer *le Pourquoi pas ?* Durant le second leg de WACS, trois sites stratégiques couvrant une partie de la région des lobes ont été explorés (A, C et D ; Figure 4-2). Un an après, la campagne Congolobe s'est concentrée sur cinq sites de la région des lobes (A, F, C, B et E ; Figure 4-2). Les moyens déployés pour étudier cette région étaient variés et tirent leur originalité de l'approche couplée entre prélèvements à l'aveugle et prélèvements durant les plongées du ROV VICTOR 6000 (Figure 4-1). Ce robot entièrement automatisé a permis d'effectuer des prélèvements de sédiments

(carottier tube), de macrofaune et des mesures de flux en temps réel à l'interface eau-sédiment par des électrodes. Le ROV VICTOR 6000 a surtout permis d'observer les fonds marins. Il était équipé d'un sondeur multifaisceaux très haute résolution (Reson Seabat 7125).

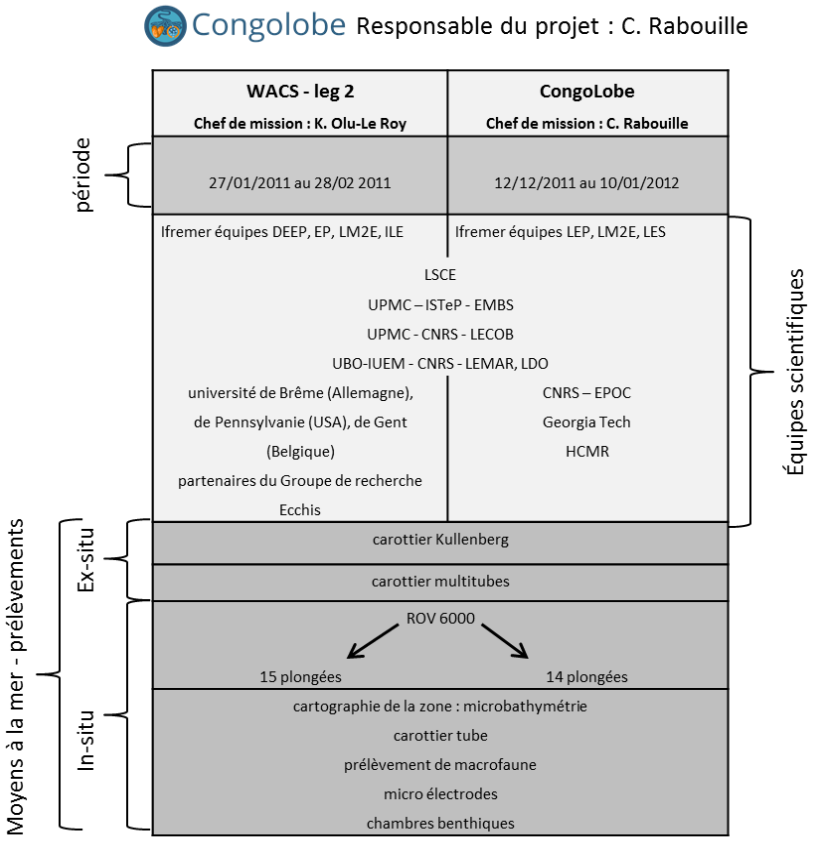


Figure 4-1. Schéma récapitulatif des périodes d'échantillonnage et des moyens à la mer déployés pour étudier le complexe des lobes. Ce schéma indique aussi les équipes scientifiques qui ont pris part au projet.

Ce sondeur a relevé près de 150 km de profil bathymétrique dans les zones d'intérêt et a permis d'obtenir des cartes bathymétriques très haute résolution (1 m × 1 m, précision de 0 ,1 m) pour chacun des sites (section 4.2). Ces cartes ont permis dans un premier temps, de décrire l'hétérogénéité sédimentaire inter et intra site. Ces hétérogénéités peuvent être liées à différentes modalités de dépôt des particules et à des processus d'érosion et de remaniement sédimentaire qui peuvent potentiellement se transcrire par une hétérogénéité importante dans la distribution de la MO à l'échelle d'un site et du complexe des lobes. Il est indispensable de comprendre à quel point la distribution de la MO peut être influencée par cette hétérogénéité, d'autant plus que cette approche est essentielle pour dresser le bilan carbone de la région. En

effet, une hétérogénéité dans la distribution de la MO pourrait se traduire par une grande variabilité dans les processus d'enfouissement et de recyclage de la MO. Le choix des carottes sédimentaires a été défini sur la base des observations visuelles faites sur ces cartes.

4.2 Les sites étudiés et les échantillons sélectionnés

4.2.1 Le site A

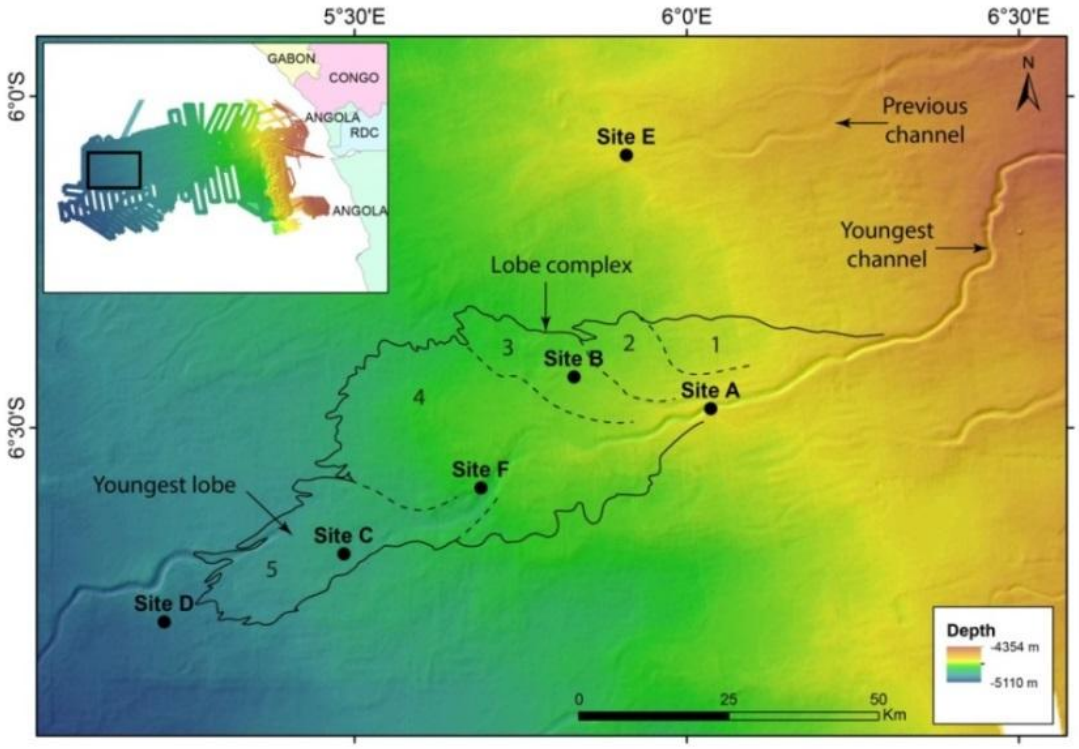


Figure 4-2. Carte bathymétrique générale de la région du complexe des lobes rappelant sa position distale sur l'éventail et indiquant la position des sites échantillonnés durant WACS et Congolobe. La localisation du complexe des lobes « récent » et du complexe des lobes « abandonné » par rapport au chenal actif (youngest channel) et au chenal déconnecté (previous channel) est clairement visible.

Le site A est localisé à l'entrée du complexe des lobes et présente une structure chenal-levée très marquée (Figure 4-3). Il a pour interêt d'être directement soumis aux apports turbiditiques qui transitent jusqu'à la région des lobes. Les courants qui arrivent sont canalisés par un méandre et peuvent contribuer de manière importante à l'érosion du flanc nord du chenal qui

présente une structure très escarpée (pente de 60 °). Ce phénomène semble moins marqué pour le flanc sud dont la pente est beaucoup moins abrupte (pente < 5 °). Les débordements des courants de turbidité se déposant sur les levées, ces différences topographiques peuvent

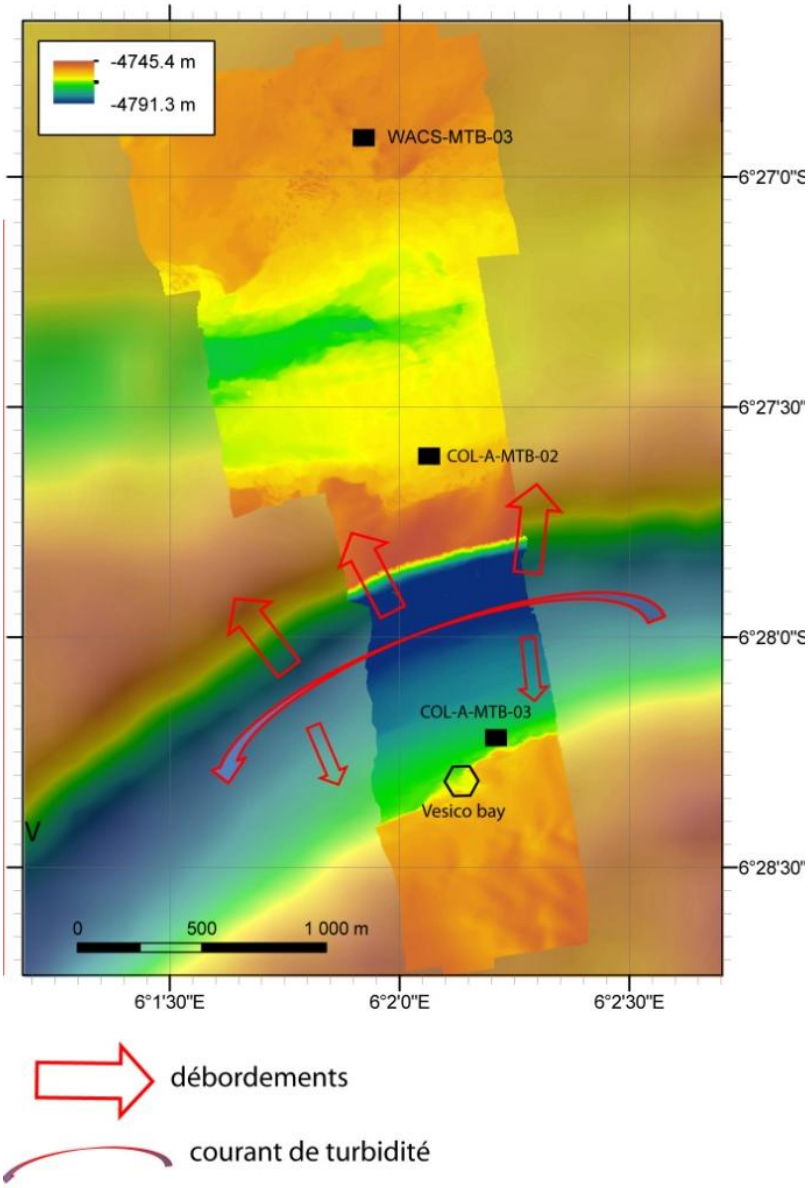


Figure 4-3. Carte microbathymétrique de la station A indiquant la dynamique des courants de turbidité et du dépôt des particules sur les levées ainsi que la position des carottes analysées. Les photographies des carottes échantillonnées sont présentées en annexe.

expliquer une différence de repartition des particules entre le chenal et les levées. De plus, les marques d'érosion observées sur le flanc nord du chenal tendent à montrer que ce flanc est soumis au bord extérieur des courants. Cela suggère qu'il y a peu de dépôt de particules sur la

levée nord. A l'inverse, le flanc sud du chenal semble caractérisé par une dynamique moins turbulente. Cette hypothèse se vérifie aussi par la présence d'organismes benthiques qui ont colonisé le milieu. En effet, des assemblages de bivalves Vesicomyidae ont été échantillonnés dans une zone surnommée « Vesico-bay » qui semble être à l'abri des courants de turbidité. L'échantillonnage réalisé nous a permis de comparer les différentes caractéristiques de la MO des sédiments déposés dans le chenal et sur la levée nord. COL-A-MTB-02 et WACS-A-MTB03 ont été prélevées sur la levée nord du chenal et COL-A-MTB-03 sur son flanc sud (Tableau 4-1).

4.2.2 Le site F

Le site F est situé dans le prolongement final du chenal actif à environ 40 km en aval du site A. Le chenal s'y élargit considérablement pour atteindre 2,5 km de large (Figure 4-4).

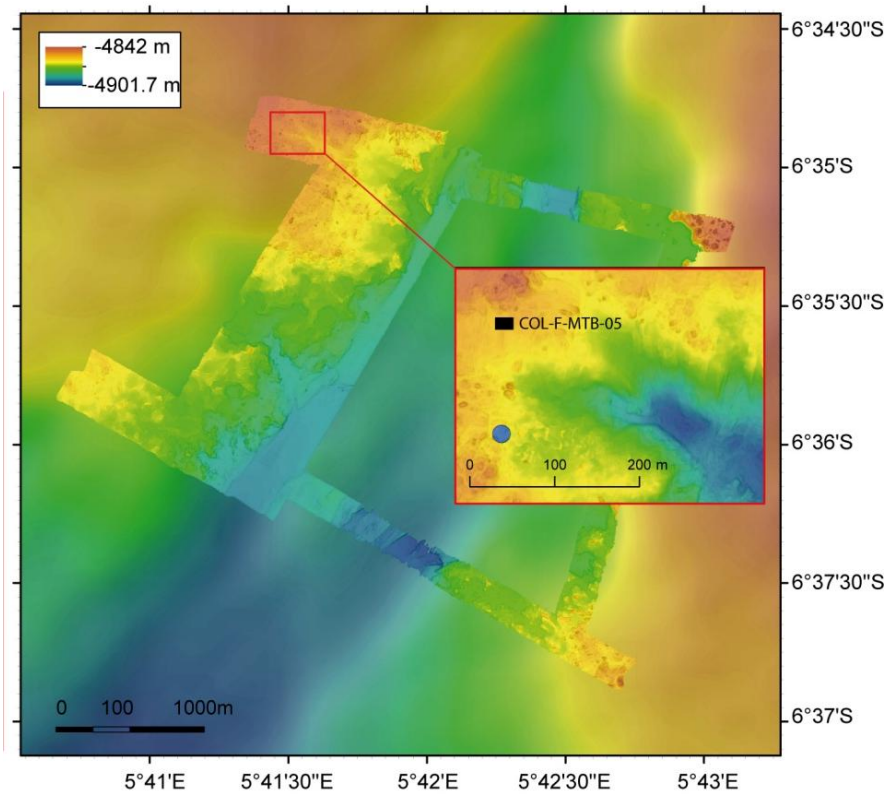


Figure 4-4. Carte microbathymétrique de la station F montrant que le chenal est considérablement plus large par rapport au site A et indiquant la position de la carotte analysée. Les photographies des carottes échantillonnées sont présentées en annexe.

Il constitue la zone d'ouverture sur le lobe distal le plus récent. L'observation des flancs est et ouest a révélé que ce site présente une morphologie relativement bosselée. Des indices de dépressions, d'escarpements et la présence de nombreux blocs sédimentaires enfouis caractérisent cette région. Les phénomènes de débordement sur la levée est pourraient être beaucoup plus importants en comparaison de ceux du site A induisant une différence nette des dépôts de particules entre ces deux sites. Pour contraindre ces différences, nous avons étudié la carotte COL-F-MTB-05 qui a été prélevée sur la levée nord du chenal (Tableau 4-1).

4.2.3 Le site C

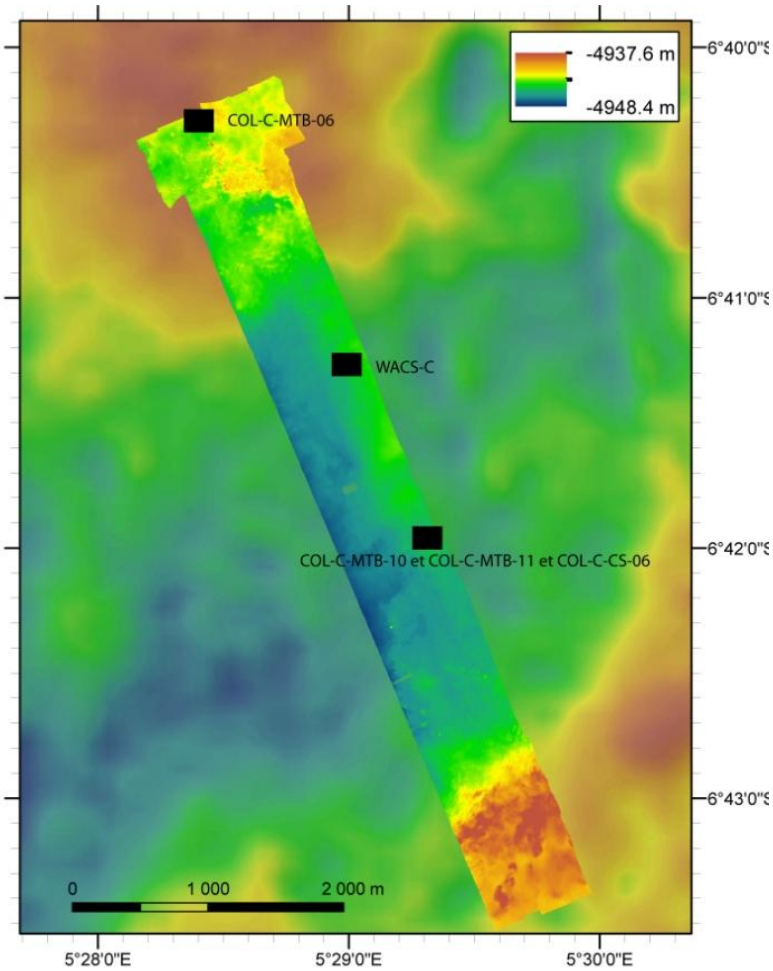


Figure 4-5. Carte microbathymétrique de la station C indiquant la position des carottes analysées. Le chenal n'est quasiment plus observable à ce site, mais des structures s'apparentant à des levées sont tout de même visibles. Les photographies des carottes échantillonnées sont présentées en annexe.

Le site C constitue la zone terminale de dépôt des particules acheminées par les turbidites (Figure 4-5). Le chenal n'y est quasiment plus observable. Il est large d'environ 6 km et présente une allure de cuvette qui se serait remplie par les événements turbiditiques anciens Cette zone très plate où meurent les écoulements présente à ses extrémités nord et sud des structures sédimentaires correspondant à des levées. Il apparait donc intéressant de comparer la MO déposée au milieu du chenal à celle déposée sur les côtés. Pour cela, nous avons travaillé sur plusieurs carottes. La carotte COL-C-MTB-06 a été prélevée sur la levée nord et les carottes WACS-C-MTB04, COL-C-MTB-11 / COL-C-MTB10 ont été prélevées en plein milieu du chenal. Soumis aux dépôts terminaux des turbidites, ce site reçoit toutes les particules les plus légères (argiles et silts) et des débris végétaux peu denses qui se déposent par décantation. Il pourrait donc constituer un puits important de C_{org} à l'échelle du complexe.des lobes. Pour cette raison, il a été étudié plus en profondeur. La carotte COL-C-CS-06 (~ 9 m) a été prélevée dans le chenal (Tableau 4-1).

4.2.4 Le site D

Ce site est situé au-delà du complexe des lobes. L'analyse par imagerie sonar de ce site (Bonnel, 2005) a révélé qu'il pouvait être soumis à des apports de particules ce qui semble logique car il est dans la continuité du chenal actif. Ce site n'a pas été étudié, car aucune carotte multitube n'y a été prélevée lors de la mission WACS.

4.2.5 Le site B

Le site B est localisé sur un chenal qui alimentait un lobe âgé d'au moins 4000 ans par rapport au lobe actuel (Dennielou, com. pers.). Il est éloigné d'environ 15 km du chenal actif. Ces caractéristiques suggèrent qu'il reçoit beaucoup moins d'apports que le site A car les débordements pourraient avoir du mal à atteindre cette zone. La présence de ^{137}Cs dans les sédiments de surface (Figure 3-11) indique cependant qu'il reste soumis aux apports turbiditiques. Ces observations suggèrent que les apports de matériel turbiditique sont moins importants et sont restreints à des évènements très intenses au site B. La distribution de la MO au site B et aux sites A, F et C présente-t-elle des différences liées à ces apports plus

soradiques. Ce site se distingue-t-il des sites situés au bord du chenal ? La carotte COL-B-MTB-12 a été sélectionnée afin d'aborder ces questions (Figure 4-6).

4.2.6 Le site E

Le site E (Figure 4-6) est âgé d'au moins 10000 ans (Dennielou, com. pers.) et est raccordé au chenal actuel en amont de la station A. Cette zone qui était alimentée par des turbidites avant la bifurcation du chenal actif vers le sud devrait être alimentée uniquement par la sédimentation hémipélagique.

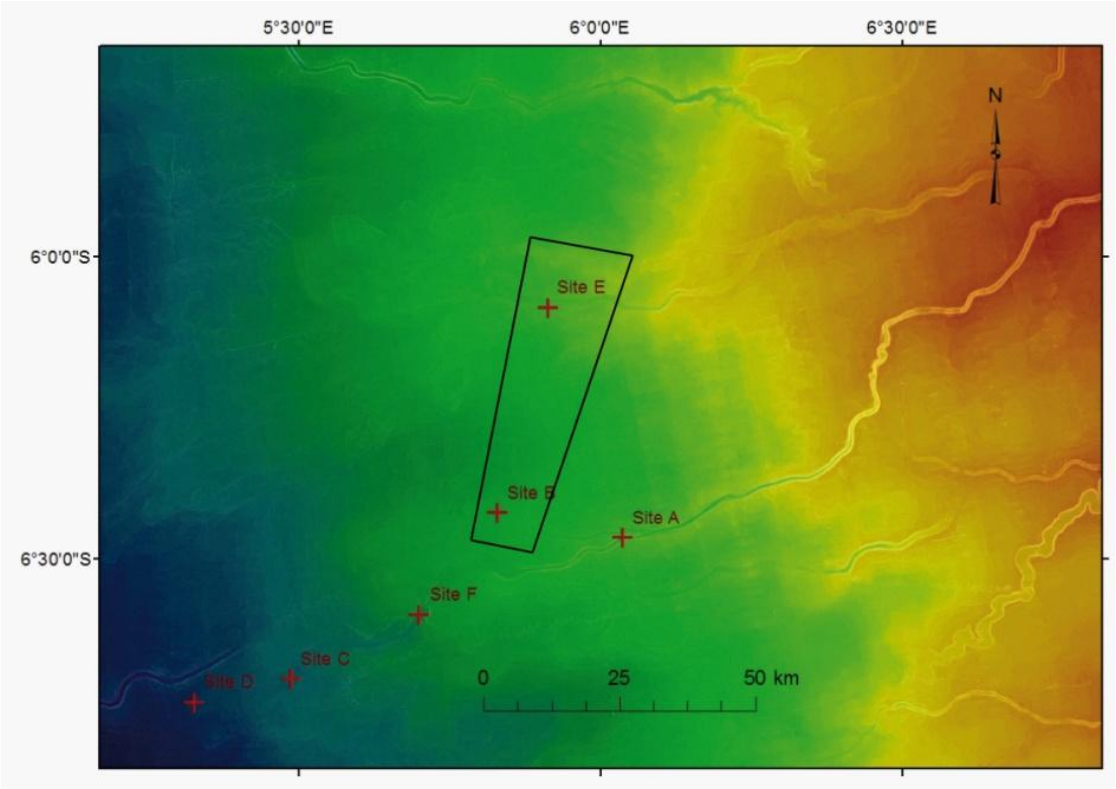


Figure 4-6. Carte bathymétrique des stations B et E indiquant la position des carottes. Les photographies des carottes échantillonnées sont présentées en annexe.

Une seule carotte a été prélevée à ce site (COL-E-MTB-14) et l'absence de ^{137}Cs dans ces sédiments (Figure 3-11) suggère que les modalités d'apport à cette région sont différents de ceux des autres sites. Il sera donc comparé aux autres sites.

4.3 Les échantillons

4.3.1 Les carottes sédimentaires

Les dix carottes d'interface (diamètre 9,5 cm, hauteur 60 cm) présentées dans le paragraphe précédent ont été prélevées par le carottier multitube MUC 8/100 (Oktopus GmbH, Allemagne, notées MTB, Tableau 4-1). Cette méthode de carottage limite la perturbation de la couche de surface du sédiment et permet de bien étudier les caractéristiques géochimiques à l'interface eau-sédiment. Les carottes ont été découpées en plusieurs sections à bord du navire. Chaque section (0-0.5 cm ; 0.5-1 cm ; 1-2 cm ; 2-3 cm ; 3-5 cm ; 5-7cm ; 7-10 cm ; 10-13 cm ; 13-16 cm ; 16-19 cm ; 19-22 cm) ont ensuite été conservée au surgélateur (-80 °C). En complément, une carotte Calypso, longue de ~9 m, prélevée par un carottier Kullenberg (CS) a été étudiée. L'observation des faciès sédimentaires de cette carotte (faite à l'Ifremer Brest avec Bernard Dennielou) a permis de réaliser un échantillonnage pointu. Les prélèvements ont été réalisés au sommet des séquences de dépôts turbiditiques dans la fraction argileuse, cela par pas de 5 cm sur les 30 premiers cm, puis par pas de 10 cm entre 30 et 110 cm, puis par pas de 20 cm jusqu'à environ 2 m. Le pas d'échantillonnage a ensuite été ajusté à la position des séquences de dépôts turbiditiques.

Tableau 4-1. Liste des carottes sélectionnées pour l'étude, leur localisation ainsi que le contexte géologique qu'elles illustrent. Ces carottes ont été prélevées dans différents contextes sédimentaires décrits dans ce chapitre.

Sites	carotte	longueur (cm)	Lat (°S)	Lon (°E)	Profondeur (m)	Contexte géologique	
A	WACS-A-MTB-03	19	06° 27'.26	06° 01'.93	4884	actuel	levée nord
	COL-A-MTB-03	22	06° 28'.21	06° 02'.22	4764		chenal
	COL-A-MTB-02	22	06° 27'.60	06° 02'.08	4759		levée nord
F	COL-F-MTB-05	22	06° 34'.83	05° 41'.47	4864		levée nord
C	WACS-C-MTB-04	40	06° 41'.26	05° 29'.00	4955		chenal
	COL-C-MTB-10	22	06° 41'.95	05° 29'.33	4954		chenal
	COL-C-MTB-11	22	06° 41'.95	05° 29'.33	4961		chenal
	COL-C-MTB-06	22	06° 40'.27	05° 28'.40	4951		levée nord
	COL-C-CS-06	910	06° 41'.95	05° 29'.33	4954		chenal
B	COL-B-MTB-12	25	06° 25'.62	05° 49'.59	4823	-	-
E	COL-E-MTB-14	22	06° 05'.89	05° 54'.48	4750	âgé	déconnecté

4.3.2 Les échantillons de références terrestres et marins

L'approche « end-member » a été considérée tout au long de cette thèse afin de décrire les sources initiales, marine et terrestre, de MO qui peuvent alimenter la zone d'étude. Cette démarche est indispensable pour mettre en évidence l'intensité des connexions entre les compartiments marins et terrestres avec la région des lobes et pour étudier au mieux les différentes sources de MO présentes dans les sédiments.

Six échantillons du Pool Malebo lyophilisés et broyés correspondant à trois sites distincts ont été analysés pour étudier l'export du fleuve Congo à l'Océan Atlantique (section 3.1.4). Les prélèvements effectués ont permis d'étudier deux profondeurs : 0-5 cm et 5-15 cm. Cinq filtres d'eau de surface prélevée durant la campagne à chaque site (Tableau 4-1) ont été considérés en tant que référence marine. La composition et les concentrations en AG de ces différents échantillons ont été déterminées (chapitre6).

Tableau 4-2. Liste des échantillons sélectionnés en tant que références terrestres et marines pour l'analyse des AG.

Références	**Sites**		**prélèvement**	**échantillon**	**Lat (°S)**	**Lon (°E)**
TERRIGENES	Pool Malebo*		sédiments	immergé	-	-
				rive		
				plaine inondable		
MARINES	Eau de surface	A	eau de surface filters Whatman (GF/F, 45mm)	COL-A-EDS	06° 27'.53	06° 01'.75
		F		COL-F-EDS	06° 34'.97	05° 41.75
		C		COL-C-EDS	06° 40'.01	05° 28'.35
		B		COL-B-EDS	06° 25'.42	05° 49'.82
		E		COL-E-EDS	06° 05'.84	05°49'.36

** Les échantillons du Pool Malebo nous ont été transmis par H. Talbot et R. Spencer.*

4.4 Méthodologies

Ce travail s'est appuyé sur un grand nombre de données acquises à l'aide des méthodes d'analyses qui sont présentées dans la Figure 4-7. Une description physique des sédiments a été effectuée en parallèle d'analyses géochimiques globales et moléculaires. Cette approche a nécessité une gestion du partage des échantillons rigoureuse afin de limiter les pertes de sédiment dont la quantité était souvent limitante.

4.4.1 Les analyses physiques

4.4.1.1 Les analyses granulométriques

Les analyses granulométriques ont été effectuées à l'UMR LECOB (Observatoire Océanologique de Banyuls-Université Paris 6) sur tous les échantillons prélevés par le carottier multitube pendant WACS et Congolobe. Le protocole défini pour ces analyses a été adapté de l'étude faite par Sperazza et al. (2004). Le sédiment frais est décongelé et sous-échantillonné dans des tubes Falcon de 10 ml, puis décarbonaté avec de l'acide chlorhydrique à 10 %. Une dispersion chimique des particules est ensuite réalisée en ajoutant au sédiment de l'hexamétaphosphate (5,5 $g.l^{-1}$) et en plaçant les tubes sur une plaque rotative pendant 24 h. Les mesures granulométriques sont effectuées le lendemain par diffraction laser à l'aide d'un granulomètre Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Dix secondes d'ultrasons sont appliquées et trois mesures répétées sont effectuées. Les contributions des différentes classes de taille des particules ont été calculées en considérant l'échelle de classification définie par le géologue K. Wentworth en 1922 qui rend compte du pourcentage de particules argileuses (< 3,9 µm), du pourcentage de particules limoneuses/silteuses (entre 3,9 µm et 63 µm) et du pourcentage de particules sableuses (entre 63 µm et 2 mm).

4.4.1.2 Mesure de la porosité

La porosité (Ø) a été déterminée pour tous les échantillons prélevés durant Congolobe par la méthode de perte en eau. Les échantillons sont pesés avant et après lyophilisation et la porosité est calculée en rapportant le volume d'eau d'un échantillon à son volume total :

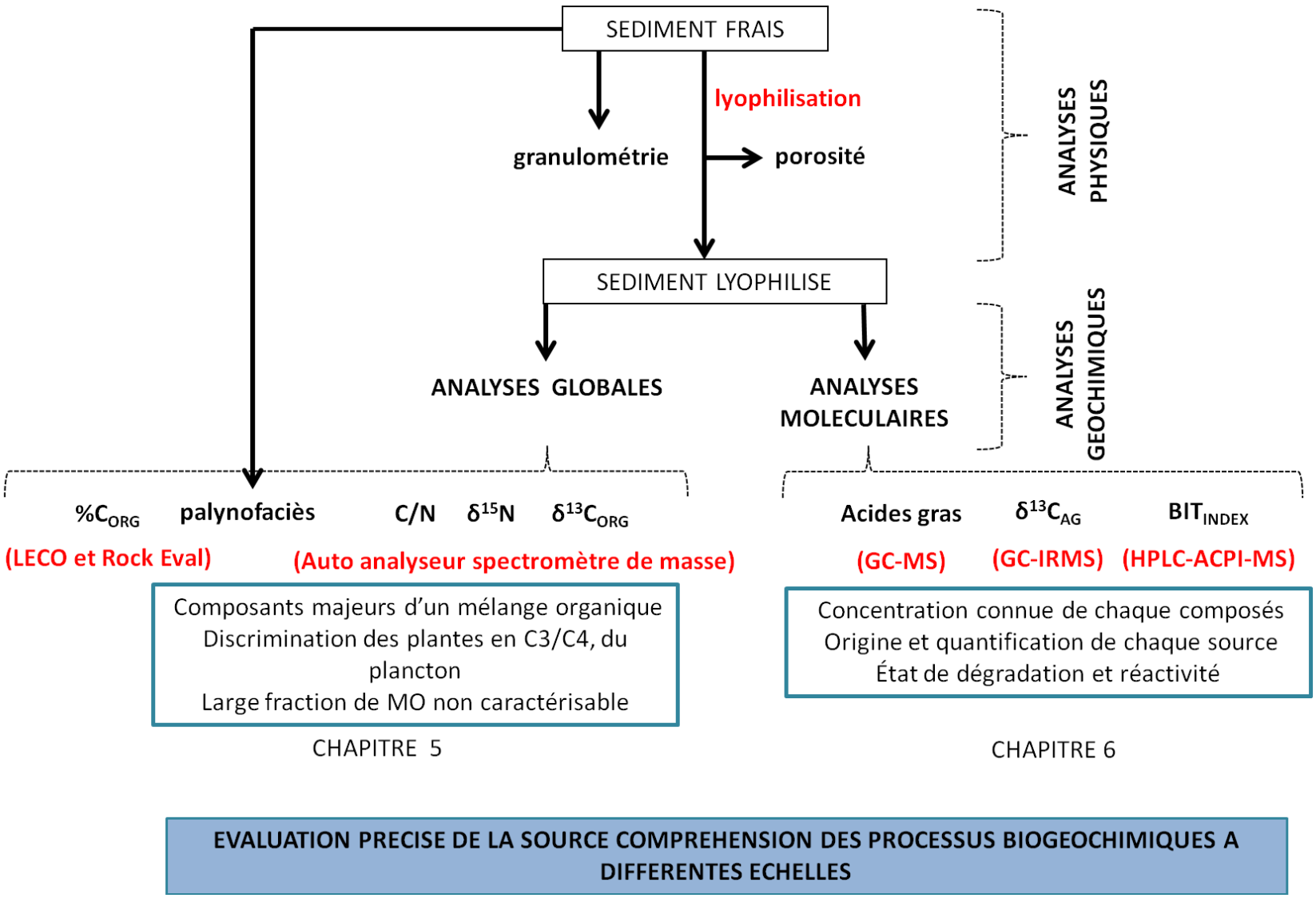


Figure 4-7. Récapitulatif des méthodes d'analyses employées dans la thèse.

$$\emptyset = \frac{Veau}{Veau + Vsédiment}$$

Le volume de sédiment est déduit du poids en sédiment sec corrigé du poids en sel et de la masse volumique du sédiment égale à 2,76 $g.cm^{-3}$ (densité admise pour les sédiments profonds de type éventails sous-marin, Hamilton, 1976).

4.4.2 Les analyses géochimiques

4.4.2.1 La détermination du carbone organique

Les analyses de C_{org} ont été effectuées à l'UMR ISTeP (Université Paris 6) sur des aliquots de sédiment des carottes MTB et Calypso préalablement séchés à l'étuve ou lyophilisés. Le pourcentage de C_{org} est estimé par la différence du pourcentage de carbone total (% Ctot) avec le pourcentage en carbonate ($CaCO_3$) contenu dans un échantillon. Les mesures de carbone total ont été effectuées avec un analyseur élémentaire de carbone IR 212 avec four à induction HF-100 (LECO Corporation, Swinehart, 1977) qui fournit le pourcentage pondéral en carbone total de l'échantillon avec une précision de ±0,1 %. Le contenu en carbonates a été estimé par calcimétrie pour les échantillons WACS avec une précision de ± 0.2% (Müller and Gastner, 1971). Cette stratégie a été modifiée lorsque la présence de composés soufrés pouvant réagir avec l'acide chlorhydrique a été soupçonnée. Cette réaction peut entrainer un dégagement de H_2S ayant pour effet de surestimer les valeurs de pressions initiales en CO_2 (observation personnelle). Ainsi, le contenu en carbonates des échantillons a été estimé par pyrolyse Rock-Eval (Rock-Eval 6, Vinci Technologie) avec une précision de ±0,12 % (se référer à Baudin et al. (2015) pour les recommandations de mesures au Rock Eval sur les sédiments récents des lobes).

4.4.2.2 Analyses élémentaires et isotopiques

Les mesures de C/N, de $\delta^{13}C_{org}$ et de $\delta^{15}N$ ont été effectuées à l'UMR EPOC (Université de Bordeaux 1) par Karine Charlier et Philippe Martinez sur des aliquotes de sédiment des carottes MTB et sur 16 aliquotes de la carotte Calypso. Les sédiments sont préalablement décarbonatés avec de l'HCl (1N) et analysés à l'aide d'un analyseur élémentaire Carbo Erba NC 2500 couplé à un spectromètre de masse Isoprime. Les précisions analytiques sont de ±

0.15 ‰ et de 0.2 ‰ pour le $\delta^{13}C_{org}$ et le $\delta^{15}N$ respectivement et de ±5 % pour le rapport C/N. Une vérification des relations linéaires entre N_{brut} et $N_{décarbonaté}$ et entre $N_{décarbonaté}$ et C_{org} (Figure 4-8) a permis de justifier que (1) la fraction azotée n'est pas altérée par l'acidification et que (2) tout l'azote est associé au C_{org}.

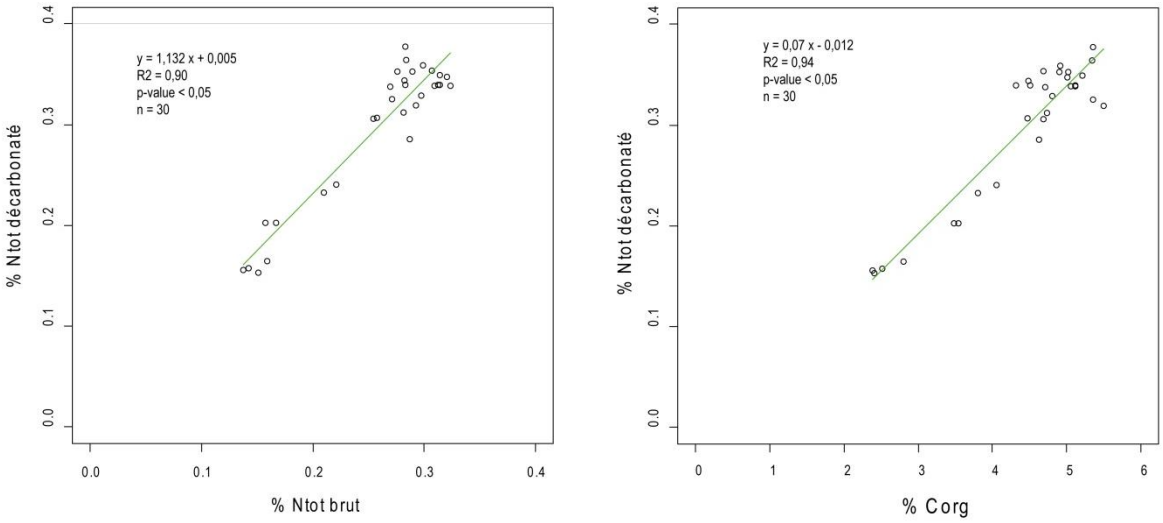


Figure 4-8. Comparaison du %N avant et après décarbonatation (à droite) et comparaison du % N décarbonaté avec le %C_{org} (à gauche). Analyses effectuées sur des échantillons de la carotte COL-C-CS-06.

4.4.2.3 Palynofaciès

Des analyses qualitatives de palynofaciès ont été effectuées par Johann Schnyder à l'UMR ISTeP (Université Paris 6) sur 18 échantillons de sédiment frais MTB sélectionnés sur la base des résultats de géochimie globale et granulométriques. Les sédiments sont débarrassés de leur contenu en carbonates et en silicates par un traitement respectif à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique. Les résidus de cette attaque sont ensuite placés sur des lames adaptées à l'observation microscopique avant (lame brute) et après filtration sur 10 µm (lame filtrée). Le microscope utilisé est un Axioskop 40 (Zeiss).

4.4.2.4 Extraction des tétraéthers de glycérol

L'extraction des alkyl tétraéthers de glycérol (GDGTs) a été effectuée dans le cadre d'une collaboration avec Arnaud Huguet (UMR METIS, Université Paris 6) afin de déterminer le

BIT index. Les extractions ont été réalisées sur 14 échantillons MTB soigneusement sélectionnés suivant un protocole qui nécessite plusieurs étapes (Figure 4-9).

- Extraction des lipides à l'ASE « accelerated solvent extraction » (ASE-100, Dionex).

L'extraction des lipides est effectuée à chaud (100 °C) sous une pression de 100 bars avec un mélange dichlorométhane/méthanol (9:1). Trois extractions successives de 15 minutes sont réalisées.

- Séparation des fractions polaires et apolaires

L'extrait est séché avec un évaporateur rotatif à température ambiante et sous une pression de 350 mbar correspondant à la pression optimale d'évaporation du dichlorométhane. La séparation des fractions s'effectue ensuite en 2 étapes successives opérées sur le même extrait. Dans un premier temps, 30 ml d'un mélange heptane/dichlorométhane (9:1) sont ajoutés à l'extrait sec puis élués sur une colonne d'alumine. Cette étape permet de récupérer des composés lipidiques apolaires tels que les alcanes. Dans un second temps, 30 ml d'un mélange polaire méthanol/dichlorométhane (1:1) sont élués sur la même colonne d'alumine. Tous les lipides polaires accumulés en tête de colonne sont récupérés ainsi que les tétraéthers de glycérols.

- Concentration et conditionnement des fractions

Les différentes fractions récupérées sont évaporées à température ambiante et sous des pressions adaptées aux caractéristiques de chaque solvant utilisé (heptane : environ 100 mbar, méthanol : environ 80 mbar, dichlorométhane : 350 mbar). Chaque extrait sec est repris dans 4 ml de dichlorométhane puis évaporé à 30 °C sous un flux d'azote. Les extraits concentrés secs sont ensuite repris dans 1ml d'heptane puis transférés dans des piluliers. Les piluliers sont placés dans une centrifugeuse durant 60 secondes à 7000 $t.min^{-1}$. La fraction finale limpide est conditionnée dans un pilulier de 2 ml pour l'analyse.

- Analyses

Les analyses sont effectuées par HPLC/ACPI-MS (high performance liquid

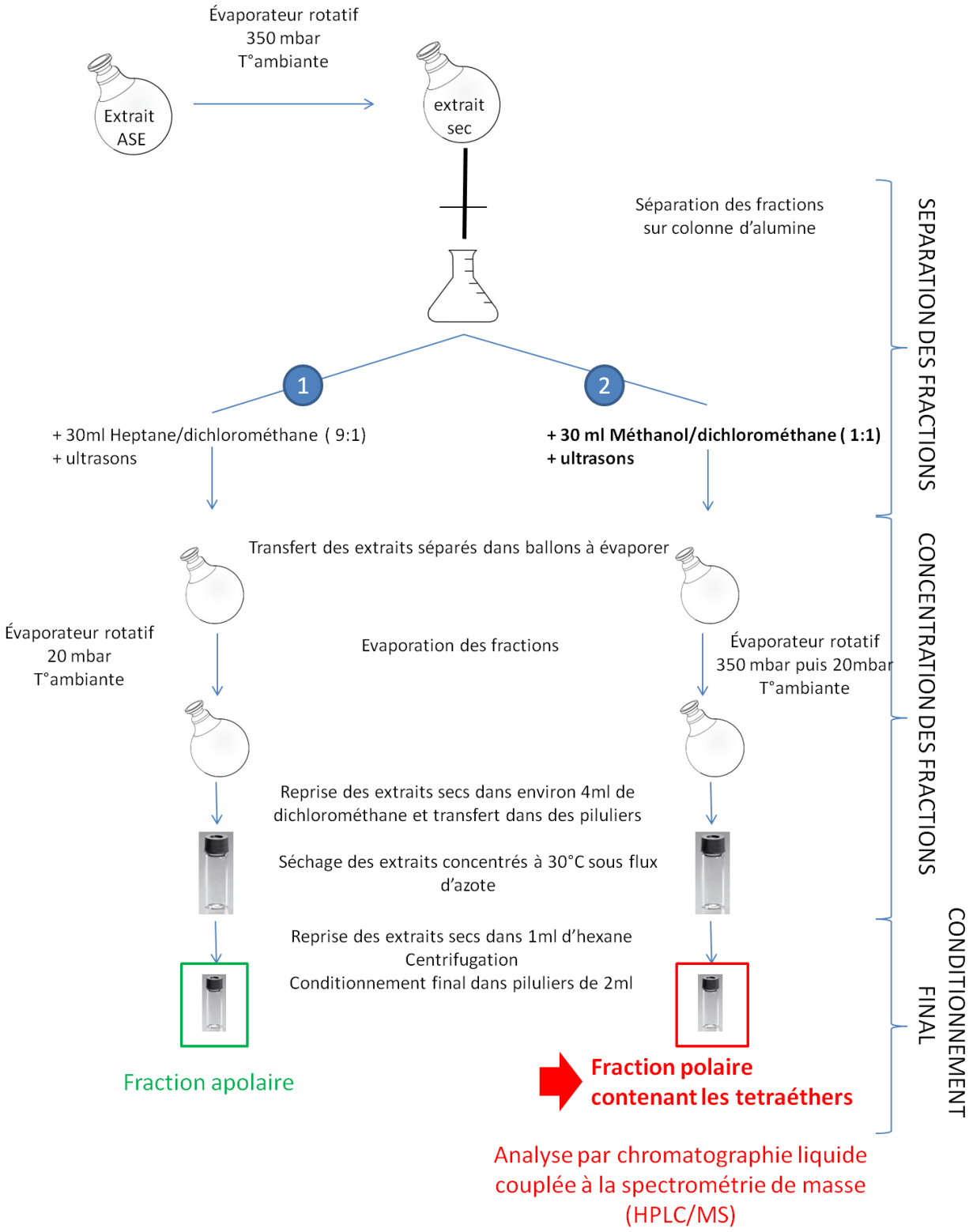


Figure 4-9. Protocole d'extraction des tétraéthers de glycérols.

chromatography /atmospheric pressure chemical ionization and mass spectrometry). L'appareil utilisé est le LCMS 2020 (Shimadzu). La séparation des molécules est réalisée sur une colonne Prevail Cyano (2,1×150 mm, 3 µm ; Alltech, Deerfield Illinois, USA) stabilisée à 30 °C qui constitue la phase stationnaire. La phase mobile est un mélange de solvant hexane/isopropanol dont les proportions évoluent au cours de la séparation. Après ajout d'un standard interne synthétique (C46, 5 µl à 10,25 µg. ml^{-1}), 10 µl d'échantillon sont injectés dans la colonne. Le débit de solvant appliqué dans la colonne s'élève à 0,2 $ml.min^{-1}$. Une fois les molécules séparées, elles arrivent dans le spectromètre de masse où elles subissent une ionisation. La source ionisante est l'APCI (atmospheric pressure chemical ionization). Cette étape est effectuée à haute température (350°C) sous atmosphère inerte d'azote dont le flux s'élève à 4 $l. min^{-1}$.

- Quantification des GDGTs bactériens et archéens

L'analyse des chromatogrammes permet d'identifier les pics d'intérêt en fonction de leur spectre de masse. Ainsi, la quantité d'une molécule est obtenue en intégrant le pic qui lui est propre. Le logiciel utilisé est « Lab solution ».

4.4.2.5 Extraction des acides gras

L'extraction des AG a été effectuée suivant la procédure dite du « one step » (Figure 4-10) qui a été adaptée au LECOB (Bourgeois et al., 2011). Elle permet en une seule étape d'extraire les lipides et de former des esters méthyliques d'AG (EMAG) à partir des AG initialement estérifiés ou libres dans l'eau interstitielle et ceux combinés sous formes de lipides complexes (correspond aux AG totaux)[5].

1. Extraction des lipides et transestérification acide directe des AG en EMAG

Cette première étape permet d'extraire les lipides et de transformer les AG contenus dans le sédiment en composés volatiles (EMAG), propriété indispensable pour leur analyse par chromatographie en phase gazeuse. Le mélange réactionnel est composé de chloroforme, de méthanol, d'acide sulfurique à 98% (2:1,7:0,3) et de butylhydroxytoluène (BHT), un antioxydant.

[5] Se référer au chapitre 1

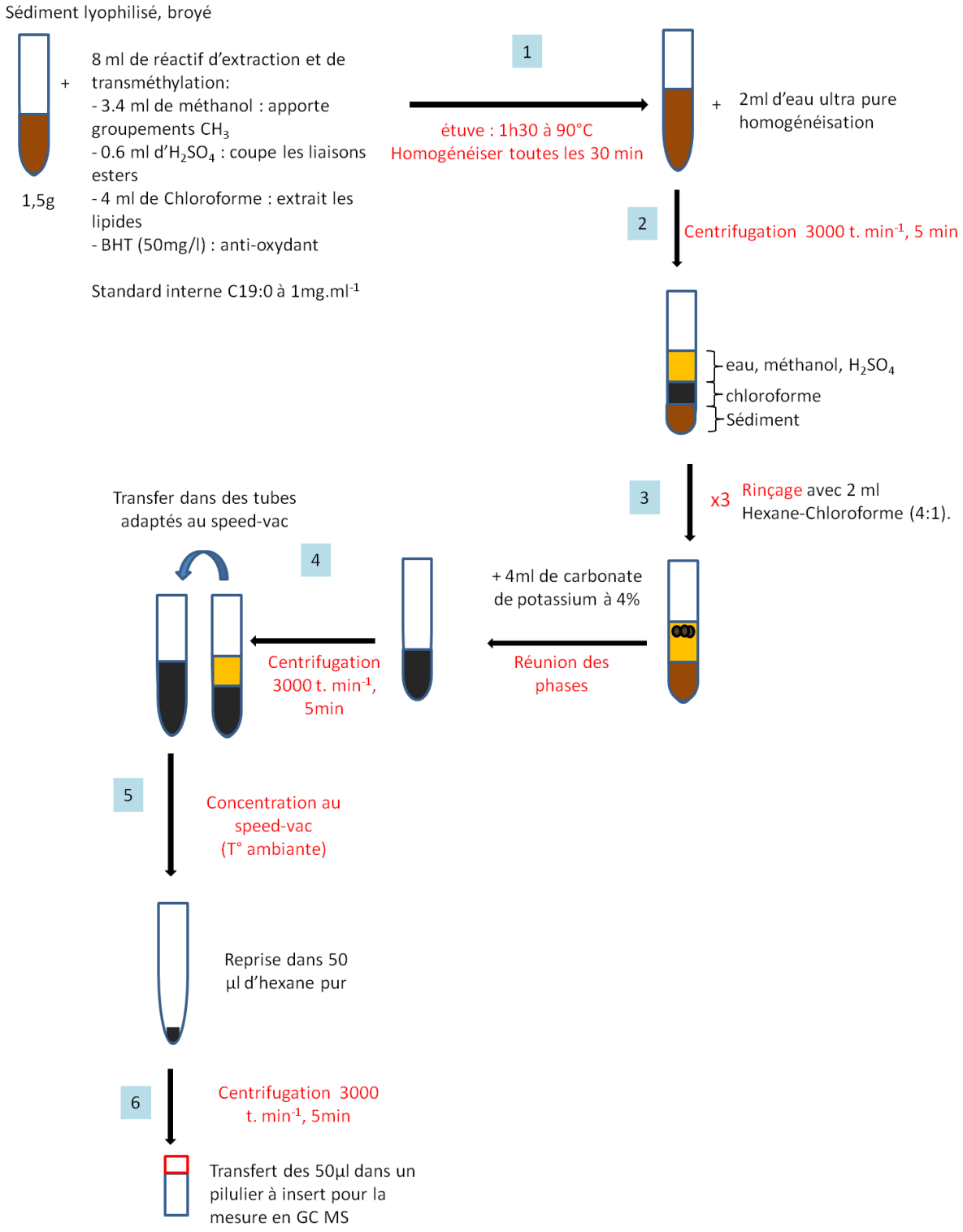


Figure 4-10. Protocole d'extraction des acides gras.

En condition acide, les AG libres sont méthylés [1], tandis que les AG inclus dans des lipides complexes sont transestérifiés ou transméthylés [2].

$$R' - CO - OH + CH_3 - OH \overset{H^+}{\Leftrightarrow} R' - CO - OCH_3 + H_2O \; [1]$$

$$R' - CO - OR" + CH_3 - OH \overset{H^+}{\Leftrightarrow} R' - CO - OCH_3 + R"OH \; [2]$$

La cinétique de cette réaction étant lente, elle est favorisée par l'action de la chaleur et se déroule à l'étuve à 90 °C pendant 90 minutes. L'acide nonadécanoïque (C19 :0) est ajouté comme standard interne au mélange initial afin de déterminer le rendement d'extraction.

2. Extraction liquide-liquide des AG.

Deux millilitres d'eau ultra pure sont ajoutés pour partitionner le mélange monophasique et concentrer les EMAG dans la phase organique. La phase organique apolaire (chloroforme) contenant les EMAG est récupérée.

3. Rinçage de la phase aqueuse et du sédiment

La phase aqueuse est re-extraite trois fois avec un mélange d'hexane/chloroforme (4:1) et toutes les phases organiques sont combinées.

4. Nettoyage de la phase organique

La phase organique totale est ensuite rincée avec une solution saline (carbonate de potassium à 2%) pour éliminer les derniers restes de substances organiques non EMAG. L'ajout d'une solution saline joue sur l'ionisation des molécules et entraine une précipitation de composés organiques résiduels. Ce précipité est éliminé par centrifugation.

5. Concentration des EMAG

Un volume final de phase organique (environ 8ml) est évaporé à l'aide d'un concentrateur centrifuge sous vide (speed vac – société SAVANT) à température ambiante.

6. Reprise des EMAG

Les EMAG concentrés sont repris dans 50 µl d'hexane pur, puis transférés dans des piluliers de 2 ml avec insert de 200 µl pour la mesure en GC-MS.

7. Analyse des EMAG

Les EMAG sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC Varian 3900 couplé à un spectromètre de masse Saturn 2100T, qui est une trappe ionique). Cette technique (1) sépare les molécules d'un mélange organique en fonction de leur affinité pour la phase stationnaire et de la température appliquée à la colonne (CG), (2) détecte les composés avec une grande sensibilité et (3) permet de les identifier sur la base de leur structure chimique.

La colonne polaire utilisée est une ZB-Wax Phenomenex d'une longueur de 30 mètres, d'un diamètre interne de 0,25 mm dont la paroi interne est recouverte d'un film de silice de 0,25 µm d'épaisseur sur lequel sont greffés des groupements polyéthylène glycol. La phase mobile est de l'hélium ultrapure 6.0 (Linde France) qui circule à flux constant dans la colonne (1 $ml.min^{-1}$). L'échantillon est injecté en mode split dans le GC, puis directement vaporisé dans la chambre à injection (T = 260 °C). Entrainés par l'hélium, les EMAG sont retenus plus ou moins longtemps dans la colonne selon leur affinité pour la phase stationnaire à la température appliquée qui évolue au cours de l'analyse. Chaque EMAG est caractérisé par son temps de rétention. Dans la trappe ionique du spectromètre de masse, les molécules séparées sont ionisées par impact électronique (70 eV) en différents fragments ioniques. Après détection, l'ensemble des fragments ioniques d'une molécule constitue un spectre de masse. Celui-ci est spécifique d'une molécule donnée pour des conditions analytiques données. L'identification et la quantification des EMAG fait appel à des standards de composition et de concentration connues (Qualmix Fish Synthetic, Ladoran Fine Chemicals, Interchim, France; Supelco 37, PUFA n° 1 and n° 3, SUPELCO France). L'étape de quantification requiert d'intégrer la surface totale de chaque pic du chromatogramme à l'aide du logiciel MS Workstation 7.0 (Varian). Les quantités peuvent être exprimées en relatif (pourcentage de surface d'un pic par rapport à la somme des surfaces de tous les pics) et/ou en quantitatif (concentration d'AG par gramme de sédiment sec ou normalisé par le C_{org}). La détermination des concentrations passe par le traitement des droites d'étalonnage obtenues à partir d'une série de dilutions du standard quantitatif « Supelco 37 » auquel sont ajoutés les EMAG saturés en C19:0 (standard interne), en C26:0, en C28:0 et en C30:0.

Au cours des analyses effectuées pendant ces trois années, les rendements d'extraction s'élèvent en moyenne à 87 %. La variabilité de la composition et des concentrations en AG a

été estimée pour 4 échantillons différents. Trois extractions successives sur trois aliquots de chacun de ces échantillons ont été réalisées et ont permis de constater que les concentrations totales en AG ont des coefficients de variation qui varient entre 3 % à 13 %. Les composés individuels sont caractérisés par des coefficients de variation de 15 % en moyenne.

CHAPITRE 5:

Organic matter characterization and distribution in sediments of the terminal lobes of the Congo deep-sea fan: evidence for the direct influence of the Congo River

Article 1: Organic matter characterization and distribution in sediments of the terminal lobes of the Congo deep-sea fan: evidence for the direct influence of the Congo River

E. Stetten [a, b, *], F. Baudin [a], J. L. Reyss [c], P. Martinez [d], K. Charlier [d], J. Schnyder [a], C. Rabouille [c], B. Dennielou [e], J. C. Guarini [f], A. Pruski [b, g].

[a] Sorbonne Universités, UPMC-Univ. Paris 06, CNRS, Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP), 75005 Paris, France

[b] Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8222, LECOB, Station marine de Banyuls sur Mer - Observatoire océanologique, 66650, Banyuls/mer, France

[c] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ-IPSL UMR 8212

[d] Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux Université Bordeaux 1-CNRS UMR 5805

[e] IFREMER, UR Géosciences Marines, CS 10070, 29280 Plouzané Cedex, France

[f] Université de Bretagne Occidentale, IUEM, UMR 6539-LEMAR, 29280 Plouzané Cedex, France

[g] CNRS, UMR 8222, Laboratoire d'Ecogéochimie des Environnements Benthiques, 66650, Banyuls/mer, France

Keywords:

Congo River, Turbiditic system, Recent lobe complex, Terrestrial organic matter, Preservation.

Abbreviations:

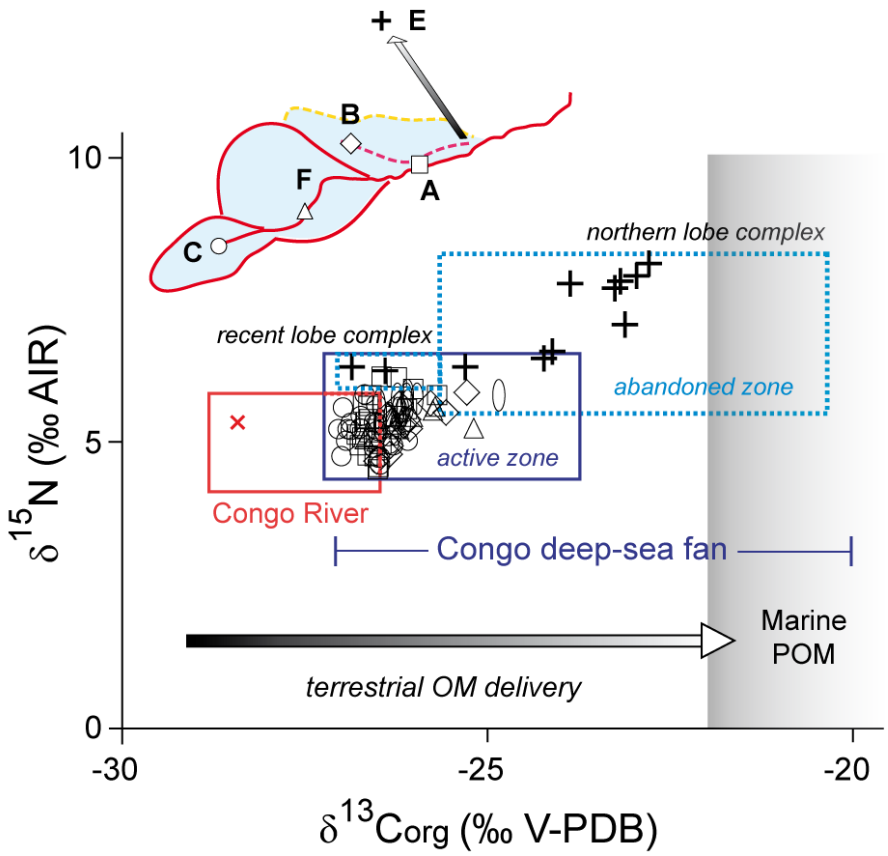
Organic carbon: OC; Organic matter: OM; Particulate organic carbon: POC; Particulate organic matter: POM; Coarse Particulate Organic Matter: CPOM; Fine Particulate Organic Matter: FPOM; Amorphous organic matter: AOM.

Highlights:

- Lobe complex and Congo River sediments have similar geochemical characteristics.
- Concentration of soil-derived organic carbon is high in lobe sediments.
- Turbiditic deposition explains the geochemical homogeneity of lobe sediments.
- ^{137}Cs reveals recent and substantial turbiditic deposition in the lobe complex.
- The lobe complex represents a huge sink for terrestrial organic carbon.

Organic matter characterization and distribution in sediments of the terminal lobes of the Congo deep-sea fan: Evidence for the direct influence of the Congo River.

Graphical abstract:



Organic matter characterization and distribution in sediments of the terminal lobes of the Congo deep-sea fan: Evidence for the direct influence of the Congo River.

Abstract

The terminal lobe complex of the Congo River submarine fan sits on the abyssal Atlantic plain, at 5000 m water depth, 760 km offshore from the river mouth estuarine area. While most rivers deliver particulate material to the continental shelf, particulate matter from the Congo River largely bypasses the shelf and is transported by turbidity currents through the Congo submarine canyon system. We determined the quantity and quality of the organic matter reaching the terminal lobe complex at five sites with marked morphological differences that may influence the distribution of organic matter. A suite of bulk geochemical (% OC, $\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$, C: N), ^{137}Cs and palynofacies analyses were done on cores collected from the terminal lobe area. These results were also compared to the composition of sediments collected upstream at the Malebo Pool (Congo River). Distal lobe complex sediments contain high amounts of terrestrial organic carbon (3-5 wt %) that is homogeneously distributed in surficial (22 cm) and deeper sediments (580 cm) silty-clay facies. Strongly altered soil-derived organic matter with well-preserved land plant detritus from the Congo River predominates. A terrestrial soil origin for the particulate load was confirmed by the elevated ^{137}Cs activity in lobe sediments. The vertical distribution of the ^{137}Cs signal suggests there has been a massive arrival of terrestrial sediments since 1963, consistent with a turbiditic origin. From the locations surveyed, we estimate a maximum accumulation of terrestrial organic carbon of *ca*. 1 kg $OC.m^{-2}.y^{-1}$ for the distal lobe. However, transport modifies the organic matter both in terms of quantity and quality. Observed differences were attributed to preferential degradation of nitrogenous matter during diagenesis and to the addition of highly remineralized marine organic matter. Results from our temporal reference site (E) suggest that organic matter may be preserved in turbidite facies for thousands of years. The good preservation state of the accumulated organic matter shows that turbiditic lobe complexes should be considered as a sink for terrestrial organic carbon in the deep ocean.

5.1 Introduction

Quantities of terrestrial organic carbon (OC) exported by the world's major rivers to the ocean are estimated at between 200 to 500 $Tg.y^{-1}$ (Meybeck, 1993, Schlünz and Schneider, 2000, Cai, 2011 and Galy et al., 2015). Despite substantial efforts devoted to monitoring this flux and producing estimates of contributions to the global carbon budget, many important aspects of the fate of this carbon remain unexplored. For example, once terrestrial organic matter (OM) reaches the ocean, it undergoes dynamic, biogeochemical processes during transport, sedimentation, and burial in deep-sea environments (Hedges et al., 1997 and Blair and Aller, 2012) which are only partially understood. In general, terrestrial OM exported to the oceans is considered more refractory than marine OM and thus terrestrial OM is expected to be better preserved in marine sediments than marine OM (Hedges and Keil, 1995 and Burdige, 2007). Yet, preferential preservation of terrestrial OM could also be explained by several factors either alone or in combination, such as: its molecular composition (ligno-cellulosic polymers), the complex geomacromolecules formed during humification which are strongly associated to the mineral matrix (Hedges and Oades, 1997), and the depositional system dynamics (sedimentation rate, sediment exhumation) at a particular coastal zone interface (Mc Kee et al., 2004).

The Congo deep-sea fan provides an opportunity to examine how an unusually rapid transfer of terrestrial OC to the deep-sea affects the processes of accumulation and preservation. Other major rivers (*e. g.* the Amazon, Yellow or Mississippi rivers) deposit their sediments predominantly on the continental shelf (Walsh and Nittrouer, 2009), however, the Congo River sediments mostly bypass the shelf environment. Instead, the Congo submarine canyon, which incises the shelf as far back as 30 km into the estuary (Savoye et al., 2000 and Babonneau et al., 2002), funnels river sediments to the base of the continental slope and the abyssal plain via turbidity currents where they accumulate on the Congo deep-sea fan. The fan itself is composed of intricate stacks of channel-levee structures built-up on the seafloor through multiple progradation, retrogradation and switching phases. The geologically active channel-levee system extends 800 km off the river mouth (Droz et al., 2003) and at its distal extremity it forms a geomorphological feature called the "distal or terminal lobe".

This region is considered the ultimate depositional zone for particulate materials originating upstream in the canyon and transported by turbidity currents along the Congo deep-sea turbiditic channel (Savoye et al., 2000 and Babonneau et al., 2010). Turbidity currents have been detected by submarine cable breaks since the late 19th century (Heezen et al., 1964) and monitored at 4000 m water depth, 500 km off the Congo River mouth (Khripounoff et al., 2003 and Vangriesheim et al., 2009). Presently, sedimentation rates calculated from ^{210}Pb are qualified as high on the lobe complex (1.9 cm.y^{-1}; Rabouille et al., 2009). Until now, one preliminary survey reported a high OC content that was attributed to terrestrial inputs from the Congo River (OC= 3.45 %, C:N$_{(molar)}$ = 16.1; Rabouille et al., 2009). From these data, the lobe complex is considered as the main terminal and depositional center for sediment from the Congo River (Rabouille et al., 2009 and Vangriesheim et al., 2009). The Congo River is the second largest exporter of terrestrial OC in the world after the Amazon (Richey et al., 1980 and Coynel et al., 2005).

The annual export of OC to the Congo estuary and the equatorial Atlantic Ocean reaches 14.4Tg among which 2 Tg are particulate organic carbon (POC) (Coynel et al., 2005). The fine POC fraction (< 63µm, >80% of the total suspended load) is derived from strongly leached soils, but the coarse POC fraction is from well-preserved, modern, higher vascular plants and is dominated by a C3 signature (Mariotti et al., 1991 and Spencer et al., 2012). Marine OM also is deposited on the deep-sea fan from the extremely productive coastal and pelagic systems (Berger, 1989 and Wenzhöfer and Glud, 2002). This production is stimulated by oceanic and coastal upwelling and nutrients delivered from the Congo River plume (Holmes et al., 1996, Schefuss et al., 2004 and references therein). One goal of the French Congolobe project is to better characterize OM deposited at the extremity of the recent turbiditic channel of the Congo deep-sea fan (Figure 5-1a and b) to understand the functioning of benthic ecosystems observed during the BioZaïre program (Sibuet and Vangriesheim, 2009). The present paper describes new results from a series of cores in the fan's terminal lobe complex and addresses the contribution and quality of sedimentary OM found there. We also reconsider here the fate of OM sedimentation in abyssal plains and turbiditic environments, and the decadal to millennial timescales on which terrestrial OM could be trapped and preserved in deep ocean environments.

5.2 Hydrological, geological and biogeochemical settings

The Congo River is the second largest river in the world in terms of catchment area (3.7 10^6 km^2) and water discharge (41 000 $m^3.s^{-1}$ in average; Laraque et al., 2001). Its tributaries cross the equatorial zone resulting in a very stable intra-annual flow regime and discharge compared to other large rivers like the Amazon (Coynel et al., 2005 and Laraque et al., 2013).

The river has a very low annual sediment discharge (5.5 10^7 t; Wetzel, 1993) that is attributed to the low overall altitude of the Congo watershed, the presence of numerous lakes and floodplains, strongly leached ferralitic soils and the extensive vegetation cover (Laraque and Olivry, 1996 and Seyler et al., 2004). The river drains evergreen forests surrounded by savannah for 50 % of its total watershed area, and then stretches for more than 1000 km on the “Cuvette Congolaise” where swampland and forests are inundated during the wet season (Coynel et al., 2005). At about 450 km upstream of its estuarine system, the Congo River broadens into a hydrological feature called the Malebo Pool (Kinshasa/Brazzaville - Figure 5-1c), where its flow lessens considerably. Because the POC at this location and the river mouth shows little geochemical difference, the Malebo Pool is treated as a reference site for the characteristics of the OM delivered by the Congo River to the ocean (Spencer et al., 2012).

The Congo deep-sea fan is located on the Congo-Angola margin in the southern Atlantic Ocean, and is one of the largest submarine fans in the world. It extends nearly 1000 km offshore the African coast with an estimated area of 330 000 km^2 and a volume of 0.7×10^6 km^3 (Savoye et al., 2000 and Droz et al., 2003). The initiation of the fan dates from the Oligocene (Savoye et al., 2000) and it is composed of three major submarine fan structures, of which the axial fan is the most recent (Savoye et al., 2009). During the ZAIANGO 1 and 2 surveys, 200 000 km^2 of this structure were mapped and stratigraphic correlations suggested that the axial fan could date from the Quaternary (Savoye et al., 2000). The Late Quaternary portion of the fan is composed of more than 80 channel-levees (Droz et al., 2003).

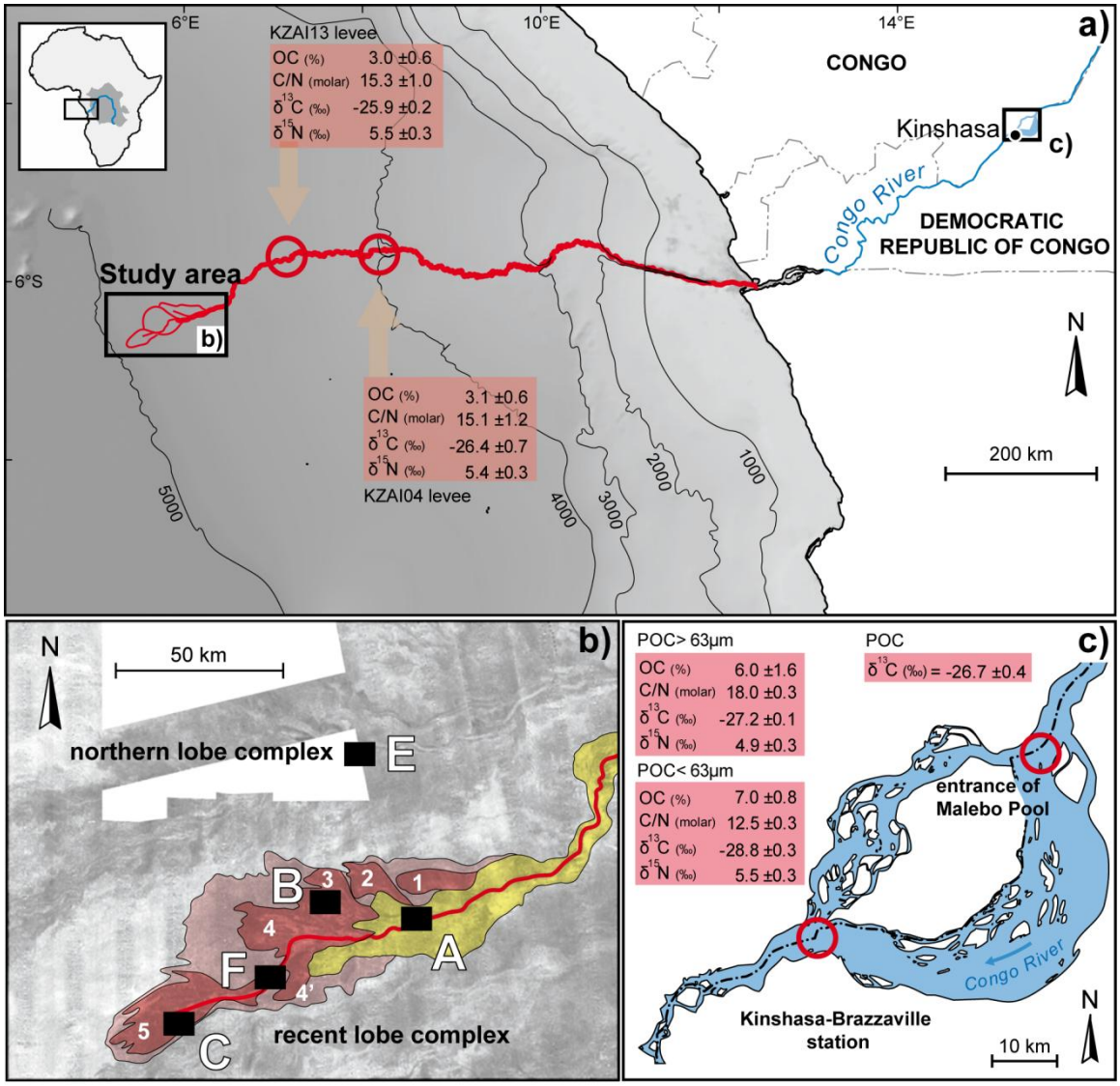


Figure 5-1. The study area is located on the Congo deep-sea fan, about 760 km offshore from the mouth of the Congo River, in the abyssal southeastern Atlantic Ocean. (a) Lobe area is at the distal end of the active channel (red), KZAI cores data are from Baudin et al. (2010). (b) Enlargement of the area where the five sites analyzed in this study are mapped on a high resolution view of the lobe area (modified from EM12 sonar imagery; Savoye et al., 2000 and Babonneau, 2002). The recent lobe complex covers 3000 km2 and represents ca. 1 % of the total Congo deep-sea fan area (Savoye et al., 2000). The northern lobe complex is older (Babonneau, 2002). Similar, older buried lobe complexes have been mapped all over the Congo deep-sea fan at the termination of abandoned channels (Droz et al., 2003 and Marsset et al., 2009). (c) Locations for POC biogeochemistry samples and data for terrestrial end member materials collected at the entrance to the Malebo Pool (Mariotti et al., 1991) and Kinshasa-Brazzaville station downstream (Spencer et al., 2012).

This fan is fed by turbiditic flows passing through the submarine canyon, and prolonged by the active channel which extends for about 800 km offshore and descends down to 5100 m depth, ending in a distal lobe complex (Figure 5-1a and b; Babonneau et al., 2002 and Droz et al., 2003). This active channel is characterized by a well-pronounced sinuous channel-levee morphology which tends to vanish at the extremity where it spreads into the amalgamated lobe-shaped deposits called the lobe complex (Savoye et al., 2000, Savoye et al., 2009, Babonneau et al., 2002 and Babonneau et al., 2010). In this area, hemipelagic sedimentation rates are low at the base slope and on the abyssal plain they are reported to be less than ca. 3 $cm.ka^{-1}$ (Jansen et al., 1984). Sedimentation rates are higher along the active levees and increase downstream, from ca. 50 cm. ka^{-1} in the upper fan to ca. 450 $cm.ka^{-1}$ at the entrance to the lobe complex (Savoye et al., 2009).

The recent lobe complex (Figure 5-1b) is organized into 5 lobes (Babonneau, 2002), from the oldest (1) to the youngest (5). The chronological hierarchy is based on the prograding and migrating pattern visible in the lobe complex which shows that lobes have developed successively westward from the turbiditic channel. Channel depth is less than 10 m and decreases downstream. Another lobe complex with a similar pattern occurs about 20 km to the north and is referred to here as the “northern lobe complex” (Figure 5-1b). The northern lobe complex was fed by a channel that is now disconnected from the actual active channel, 85 km upstream of the entry of the recent lobe complex. The geometry of the channel suggests that the northern lobe complex is older than the recent lobe complex and was abandoned after the recent turbiditic channel bifurcated to the south to build the recent lobe complex (Babonneau, 2002). The age of these two lobe complexes is still a matter of debate but a gross estimation for the age of the turbiditic levees upstream of the lobe complexes suggests an Holocene age (*ca.* 7 ka) for the onset of the recent lobe complex (and therefore the abandonment of the northern lobe complex), and a Last Glacial Maximum age (*ca.* 20 ka) for the onset of the northern lobe complex (Dennielou, 2002 and Babonneau, 2002).

5.3 Materials and methods

5.3.1 Coring sites

To investigate the spatial distribution and the evolution of OM, sediment cores were collected from an upstream-downstream transect on different geomorphological features (Figure 5-1b, Table 5-1). Sites A, F and C are located along the active channel. Site A is located between the entry points of lobes 2 and 3, site F is located 15 km upstream of the entry of lobe 5, site C is located in the lobe 5 at the termination of the active channel (Figure 5-1b). At site A, the channel-levee structure is more pronounced than at sites F and C. Site B is located at the termination of the channel feeding the lobe 3. Site E is located on the northern lobe complex. Based on the geology, site B is disconnected from the functioning channel but probably receives material during important turbiditic events (Savoye et al., 2000, Babonneau, 2002, Dennielou, 2002 and Bonnel, 2005). Site E is disconnected from the active system and is believed to be abandoned; it has not received turbiditic sediment during the Holocene (ca. 7 ka). Considering this geomorphological configuration, we have designated sites A, F, C, and B as the "active zone" because they are located close to the active channel, and site E–the "abandoned zone". In addition, three sites were sampled for ^{137}Cs at the Malebo Pool (details in Talbot et al., 2014) for comparison with the deep-sea sediments.

5.3.2 Sampling strategy

For this study, 9 short sediment cores (labelled MTB) of ~22 cm long (Ø 9.5 cm) were collected using a multicorer MUC 8/100 (Oktopus GmbH), (Table 1). Two short cores were collected during the WACS survey (February 2011) and the other cores were collected during the Congolobe survey (December 2011-January 2012). Sediment short cores were sliced (0-0.5 cm; 0.5-1 cm; 1-2 cm; 2-3 cm; 3-5 cm; 5-7 cm; 7-10 cm; 10-13 cm; 13-16 cm; 16-19 cm; 19-22 cm) and stored at -80 °C for elemental and isotopic analyses or at 4 °C for palynofacies analysis. Six other MTB cores from the same sites on the lobe complex were sampled for ^{137}Cs (details on these samples are in supplementary data table). A single 910 cm-long Calypso piston core (Kullenberg-type, labelled CS) was recovered inside the channel at site C. We identified turbidite horizons by counting silty-clay intervals. Samples from this core were used for elemental, stable isotopes and ^{137}Cs analyses.

5.3.3 Porosity and grain size analysis

The porosity (Ø) of sediment was determined from the water loss after freeze-drying pre-weighed aliquots of homogenized sediment and assuming a value of 1.05 $g.cm^{-3}$ for pore water density (representative for most of deep water sediment below 4000 m) and 2.76 $g.cm^{-3}$ for the grain density, (deep-sea fan terrigenous sediments, Hamilton, 1976). Porosity has been determined only for the sediment sampled during Congolobe cruise. Grain size analyses were done using a laser granulometer (Malvern Instruments, Mastersizer 2000). Prior to analysis, carbonates were removed with dilute (10 %) HCl. To prevent flocculation of clay particles, sediment aliquots were placed in a solution of dispersing agent (sodium hexametaphosphate $(NaPO_3)_6$ at 5.5 $g.l^{-1}$) for 24 h on a rotating platform. Just before analysis, samples were treated by ultrasound for 10 seconds (adapted from the protocol described by Sperazza et al. (2004)).

5.3.4 Carbon and nitrogen analysis

Total carbon content was measured with a precision of 0.1 % on dried sediments using a high temperature combustion method (LECO IR 212 with an induction furnace HF-100, LECO Corporation). The carbonate content was estimated using either Rock-Eval pyrolysis (Vinci Technologies; analytical precision of ± 0.12 %) or a carbonate-bomb method (Müller and Gastner, 1971) which has an analytical precision of ± 0.2 % (content < 6 % wt, Baudin et al., 2010, and this study, data not shown). Organic carbon content (% OC) was obtained by subtracting the carbonate content from the total carbon content, assuming that calcite and aragonite were the only forms of inorganic carbon in the sediment.

C:N atomic ratios, and stable isotope compositions of carbon and nitrogen were determined by on-line combustion of subsamples from the short cores (n=77) and from the long piston core (n=16) in a Carlo Erba NC 2500 instrument connected to an Isoprime isotope ratio mass spectrometer. All samples were pre-treated with 1 N HCl to remove inorganic carbon. C:N atomic ratios were obtained from the samples total organic carbon (TOC) and nitrogen (N). The $^{13}C/^{12}C$ and $^{15}N/^{14}N$ ratios are expressed using the conventional δ notation in parts per thousand relative to the values measured in the PeeDee Belemnite (PDB) for carbon and in the atmosphere for nitrogen. Analytical precisions are ± 0.15 ‰ for $\delta^{13}C_{org}$ and ±0.2 ‰ for $\delta^{15}N$ relative to an internal standard.

Table 5-1. Locations, depths and geological context of the cores analyzed in this study. One to five separate cores were analyzed from each of five different depositional settings on the lobe sediments (Figure 5-1b). Cores from the WACS cruise were collected in 2011-2012 and those from Congolobe (COL prefix) were collected in 2012-2013 (Results from campaign report WACS and Congolobe: http://www.ifremer.fr/biocean/acces_fr/rapports/Appel_1cruiselistfr.htql).

Site	Leg and core name	Core length (cm)	Lat (°S)	Lon (°E)	Water-depth (m)	Geomorphologic feature	Depositional context
A	WACS-A-MTB-03	16	06° 27'.26	06° 01'.93	4884	levee	Recent lobe complex
	COL-A-MTB-03	22	06° 28'.21	06° 02'.22	4764	channel	
	COL-A-MTB-02	22	06° 27'.60	06° 02'.08	4759	levee	
F	COL-F-MTB-05	22	06° 34'.83	05° 41'.47	4864	levee	
C	WACS-C-MTB-04	35	06° 41'.26	05° 29'.00	4955	channel	
	COL-C-MTB-10 *	19	06° 41'.95	05° 29'.33	4954	channel	
	COL-C-MTB-11*	22	06° 41'.95	05° 29'.33	4961	channel	
	COL-C-MTB-06	22	06° 40'.27	05° 28'.40	4951	levee	
	COL-C-CS-06	900	06° 41'.95	05° 29'.33	4954	channel	
B	COL-B-MTB-12	22	06° 25'.62	05° 49'.59	4823	-	
E	COL-E-MTB-14	22	06° 05'.89	05° 54'.48	4750	-	Northern lobe complex

**COL-C-MTB-10 has been used for granulometry analysis and COL-C-MTB-11 for geochemical analysis. It is considering that the two cores are very close in terms of sediment properties.*

On the piston core samples, a nitrogen analysis was also done of the bulk sediment. The linear relationship ($R^2 > 0.9$; $p < 0.05$) between TOC and N and a near zero intercept ($y= 0.07\ x – 0.01$) indicates that all the nitrogen is associated with OC. The average relative standard deviation (determined by replicate measurements of each sample) was ±5 %.

Weighted means were calculated for each parameter described above to take into account differences in weight between each horizon; these could vary by a factor of 10 between subsurface samples and deeper samples. There are very good correlations between the weighted and the arithmetic means for each parameter ($R^2 > 0.9$, % OC values, $\delta\ ^{13}C$, $\delta\ ^{15}N$, and C:N, $p < 0.05$). All data are provided in the supplementary dataset.

5.3.5 Palynofacies determinations

Table 5-2. Categories of palynofacies identified in this study.

Phytoclasts (correspond to land plant debris)	opaque – semi opaque fragments - ligneous OM
	translucent fragments - cuticles and epidermis
Fungal debris	filamentous segmented particle
	sclerotia
Palynomorphs	land derived pollen grain and spores
	identifiable organic walled algae
Amorphous Organic Matter (AOM)	flaky orange to dark brown-colored organic components without visible microscopic structure

Palynofacies were determined for 18 samples that were selected based on granulometry and geochemical results (cores COL-A-MTB-2, COL-A-MTB-3, COL-C-MTB-10 and COL-E-MTB-14). This method relies on visual inspection of all the particulate OM present in a sediment sample after leaching of carbonates and silicates by HCl-HF treatment (Tyson, 1995). The residues were sieved (> 10 µm) and then mounted on standard glass microscope slides. The relative amounts of each of four organic particle categories in the field of view

were determined. The analysis was done with an Axioskop 40 microscope (Zeiss). Different possible palynomorph categories are presented in Table 5-2.

5.3.6 ^{137}Cs measurement

The activity of ^{137}Cs was measured as described in Rabouille et al. (2009) on 2-4 g of dried sediment (Legeleux et al., 1994). Briefly, counting was done using three high-efficiency, low-background Well-type Ge detectors (active volumes were 215, 430 and 980 cm^3). All measurements were done at the Laboratoire Souterrain de Modane (France) which specializes in this type of analysis (Reyss et al., 1995). IAEA standards were used to calibrate the detectors: RGU-1, RGTh-1 and an artificial sediment standard (U and Th standards from the NIST). The analytical precision is 0.2 Bq. kg-^{1} relative to this standard.

5.4 Results

The principal downcore changes from the short cores of all five sites are illustrated in Figure 5-2, Figure 5-3, Figure 5-4 and Table 5-3.

5.4.1 Characteristics of the deposits at the sediment interface (sites A, F, C and B), recent lobe complex

Despite being collected in various morpho-sedimentary environments, sediments from the recent lobe complex (sites A, F, C and B) all show relatively similar sedimentological properties, compositions and distributions (Figure 5-2**,** Table 5-3). Each site is characterized by a high OC content (2.9 % - 3.9 %), highly negative $\delta^{13}C_{org}$ values of around -26.5 ‰, $\delta^{15}N$ values around 5 ‰, and high C:N values (15.4 – 18.5). Contribution of fine silty-clay sediment is around 80 % with clays (particles < 4 µm) contributing for ~20 % in each core. The median grain size is around 10 µm. Cores from sites A, B and the WACS-C-MTB-04 from site C-channel show little variations in sediment properties with some horizons more rich in very fine to fine sand. Cores COL-C-MTB-06 and COL-C-MTB-10, from site C, have the most homogeneous grain size distribution. No significant correlations between the physical and geochemical properties measured have been found except for the C:N ratio that

is positively correlated with the median grain size (R^2=0.3, $p < 0.05$, n=90), negatively correlated with the porosity (R^2=0.5, $p < 0.05$, n=60) and with clay content (R^2=0.2, $p < 0.05$, n=90).

The core COL-A-MTB-2 is presented in this study to illustrate the visual aspect of the OM in sediments from the recent lobe complex (Figure 5-4). There is a change in palynofacies characteristics with depth in this core. Surface samples (horizon 0.5-1 cm is quite similar to horizon 0-0.5 and 1-2 cm) are dominated by orange color amorphous organic matter (AOM). Deeper in the core, the amount of AOM decreases as the quantity of well-preserved terrestrial fragments increases. Well-preserved translucent plant fragments dominate. Ligno-cellulosic debris may present discernible vegetal fiber or cells. In general, each sample analyzed shows orange to grey AOM in different proportions with well-preserved higher plant fragments of various sizes depending on the sites and horizon.

^{137}Cs activities measured at site A and C on channel and levee are between 0.7 Bq. kg^{-1} and 2.5 Bq. kg^{-1} (Supplementary data). The profiles (Figure 5-3) show that ^{137}Cs activities vary within the sediment column with no clear tendency to diminish and the depth of ^{137}Cs disappearance has not been reached in these cores. At site B, the ^{137}Cs activities are similar in the top ten centimetres of the core (between 1.2 and 1.8 Bq. kg^{-1}), then activity diminishes drastically below 10 cm depth to 0 Bq. kg^{-1} at around 15 cm depth.

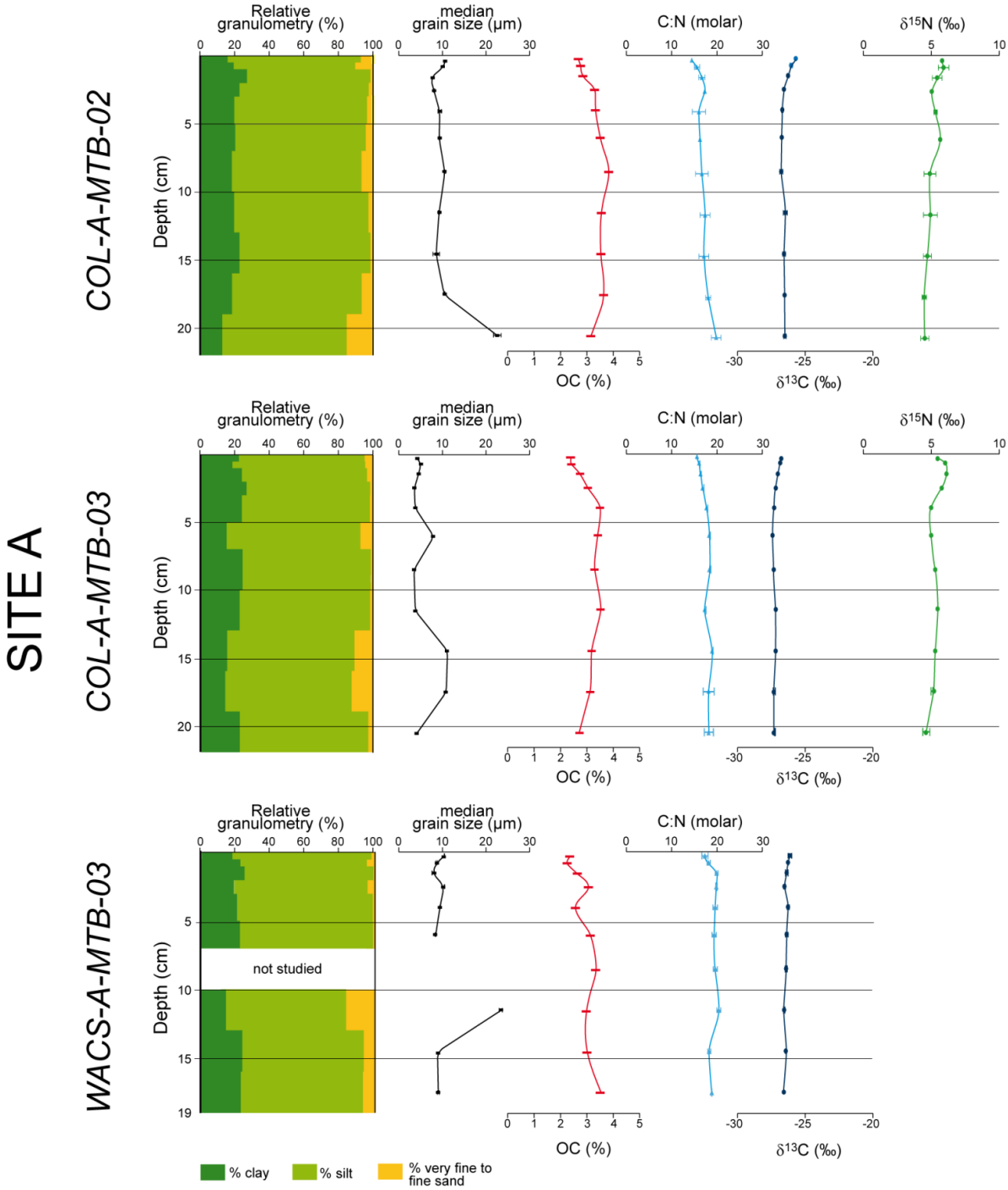
5.4.2 Site E

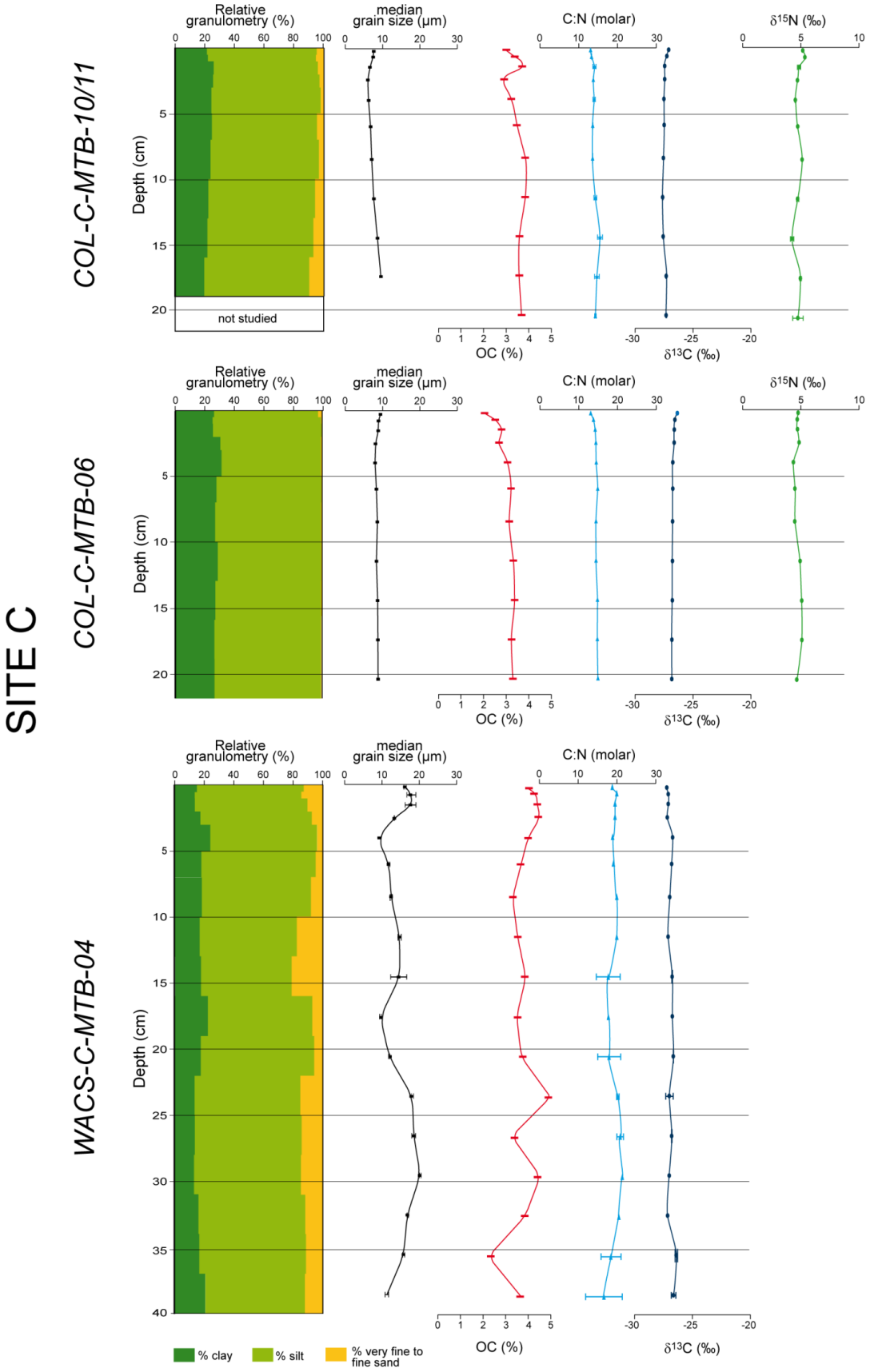
On the northern lobe complex, geochemical properties (% OC, $\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$, C:N) (Figure 5-2, Table 5-3) of sediments (core COL-E-MTB-14) show striking differences with sediments from the recent lobe complex. The grain size fluctuates little with clay content (ranging from 18 % to 30 % and a mean grain-size of 7.2 µm). For other parameters, two contrasting intervals are identified (Figure 5-2, Figure 5-4). The top 7 centimetres are characterized by a lower % OC (around 0.7 %), lower C:N ratios (around 11.4), higher δ^{13}Corg and $\delta^{15}N$ values (about -23.3 ‰ and 7.9 ‰, respectively).

In contrast, from 7 cm to 22 cm, sediments have a much higher OC content (2.0 %), higher C:N ratios (14), and lower $\delta^{13}C_{org}$ and $\delta^{15}N$ values (around -25.4 ‰ and 6.4 ‰ respectively).

Table 5-3. Weighted mean, maximum and minimum values for OC (%), δ ^{15}N (‰), δ $^{13}C_{org}$ (‰) and C:N (molar ratio) from the short (22 cm) cores at all five sites. The nature of the organic materials at Site E is significantly different from all other sites. Details of down core trends from sites A and E are shown in Figure 2.

Site	Core	Median grain size (µm)			OC (%)			δ^{15}N (‰)			δ^{13}C (‰)			C:N (molar)		
		min	mean	max	min	mean	max	min	mean	max	min	mean	max	min	mean	max
A	COL-A-MTB-03	7.4	11.2	17.9	2.7	3.5	3.8	4.7	5.3	6.2	-26.8	-26.7	-26.1	15.3	17.9	18.8
	COL-A-MTB-02	7.3	11.5	22.6	2.7	3.4	3.8	4.5	5.0	5.9	-26.8	-26.5	-25.7	14.5	17.4	19.9
	WACS-A-MTB-03	7.2	10.8	22.9	2.2	3.0	3.5	-	-	-	-26.5	-26.4	-26.1	17.0	19.0	20.1
F	COL-F-MTB-05	8.2	9.2	11.3	2.4	3.1	3.4	5.0	5.3	5.6	-26.7	-26.3	-25.2	14.0	16.7	18.5
C	COL-C-MTB-11	7.2*	9.1*	10.5*	3.2	3.9	4.1	4.7	5.2	5.9	-27.1	-26.9	-26.5	14.7	15.9	17.1
	WACS-C-MTB-04	8.8	14.7	20.4	2.3	3.8	5.0	-	-	-	-27.2	-26.8	-26.3	16.3	18.9	21.1
	COL-C-MTB-06	6.0	6.6	7.6	2.2	3.3	3.5	4.6	5.0	5.3	-26.6	-26.5	-26.1	13.9	15.4	15.8
B	COL-B-MTB-12	7.9	13.9	28.8	2.1	2.9	3.3	4.7	5.2	5.9	-26.5	-26.3	-25.3	14.1	18.5	22.8
E	COL-E-MTB-14	6.2	7.2	10.6	0.7	1.6	2.8	6.3	6.8	8.2	-26.9	-24.8	-22.8	11.0	13.2	15.9


SITE A
COL-A-MTB-02
COL-A-MTB-03
WACS-A-MTB-03
Relative granulometry (%)
median grain size (µm)
C:N (molar)
δ15N (‰)
Depth (cm)
OC (%)
δ13C (‰)
not studied
% clay
% silt
% very fine to fine sand


SITE C
COL-C-MTB-10/11
COL-C-MTB-06
WACS-C-MTB-04
Relative granulometry (%)
median grain size (µm)
C:N (molar)
δ15N (‰)
Depth (cm)
not studied
OC (%)
δ13C (‰)
% clay
% silt
% very fine to fine sand

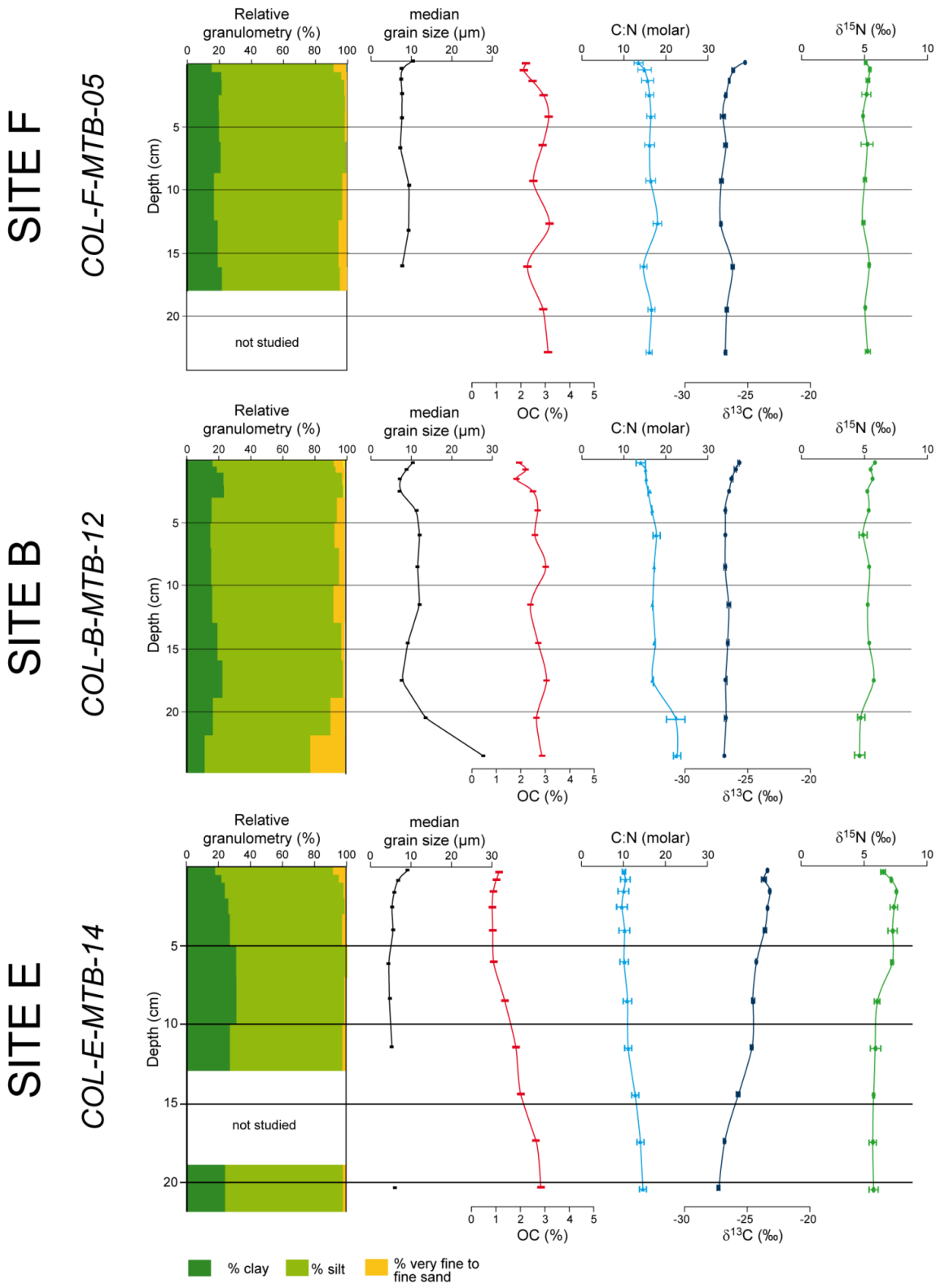


Figure 5-2. Geochemical and grain size data for all cores from each site presented in Table 5-1 and Table 5-2.

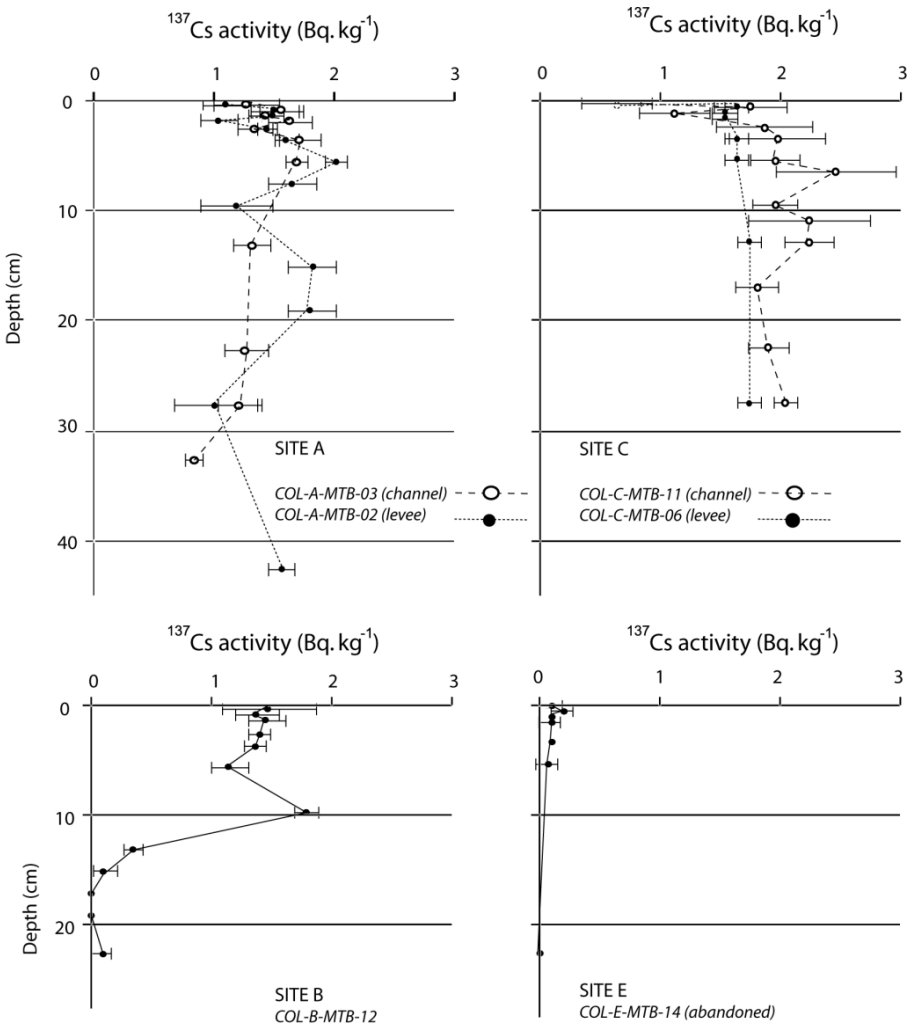


Figure 5-3. ^{137}Cs profiles measured on cores from sites A, C, B and E.

These results are consistent with the visual observations of a gradual transition in the palynofacies (Figure 5-4). In the top ten centimetres, grey, poorly preserved AOM and marine palynomorphs predominate, while some terrestrial palynomorphs are also present. Below this horizon, AOM becomes orange-colored indicating better preservation with depth and the terrestrial palynomorphs appear very similar with those observed in sediments from the recent sites (Figure 5-4, COL-A-MTB-2). These results suggest that organic material at the base of core COL-E-MTB-14 has similar characteristics to that of sediments from the recent sites. Finally, the ^{137}Cs activity at site E is extremely low and close to the limit of detection (Figure 5-3).

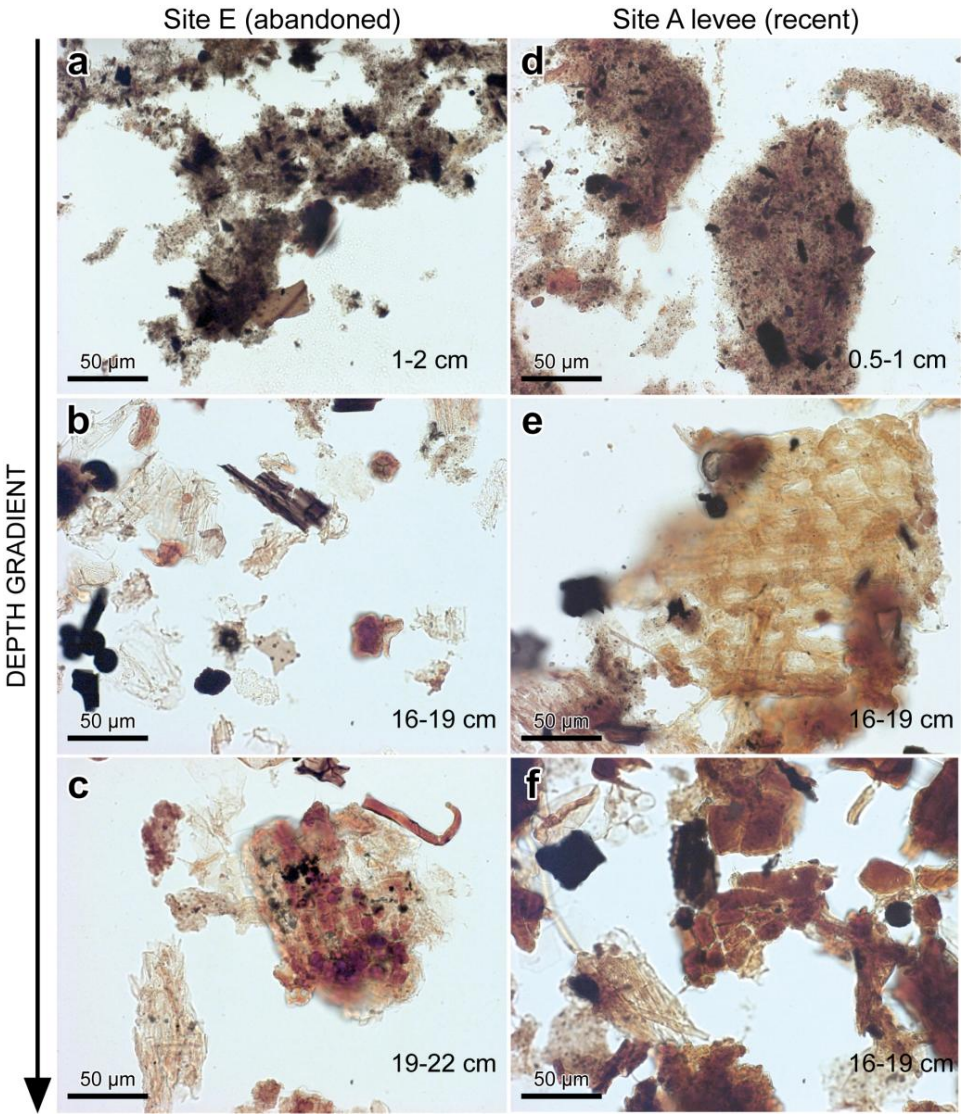


Figure 5-4. Microscope imagery of palynofacies slides from materials collected at site E (abandoned zone) and at site A-levee (recent or active zone). a) illustrates the horizon 1-2 cm in which amorphous OM of grey color dominates, indicating that amorphous OM is not well preserved. There are also residual phytoclasts that are not well-preserved suggesting a minor terrestrial contribution. b) illustrates horizon 16-19 cm where dominant particles are higher plant debris of various sizes, the ligno-cellulosic debris presents discernible vegetal fiber. Marine palynomorphs also occur. c) illustrates the last horizon where terrestrial contribution is clearly high with well-preserved higher plant debris. d) illustrates the presence of AOM observed for the site A on the levee for the horizon 0.5-1 cm. AOM has a more orange color when compared to the surface sediment AOM observed at the site E. Images e) and f) show the enrichment in well-preserved terrestrial OM at site A for the horizon 16-19 cm (cell wall structures are obvious features in continental-derived material), as observed in horizon 19-22 cm at site E (illustrated in image c).

5.4.3 Long core (COL-C-CS-06) at site C

The visual description of core COL-C-CS-06 is detailed in the Figure 5-5 caption. Briefly, we identified two large deposition modalities. The observation indicates the presence of 12 accumulated and undisturbed turbidites (0-170 cm). Each turbidite is composed of fine grain sediments (clay to silty-clay) enriched in plant debris, becoming finer toward the top. Between 170 cm to 698 cm we identified facies probably from an upstream reworking (silty-clay intervals with slump deformation and debrites) and a block of compacted clay with inclined layers at 30° (interpreted as a transported block). The base of the core (below 750 cm) is composed of fine sands with large, visible plant debris. The porosity of the core varies between 0.78 and 0.96 with a mean value of 0.88 for the entire core. The OC content varies between 0.1 % to 4.8 % with a mean value of 3.7 %. Below 460 cm, the OC content begins to decrease (3.7 % to 0.1 %), and the lowest values were measured in the sandy facies at the bottom of the core. In this core, C:N molar ratios and $\delta^{13}C_{org}$ varies between 15.2 to 20.2 and -26.5 ‰ to -24.9 ‰, respectively. This slightly positive isotopic signature is associated with a decrease in OC content and in the C:N molar ratio. ^{137}Cs was detected down to 580 cm (note that the ^{137}Cs activity is presented on a logarithmic scale to highlight the activity decrease). Deeper in the core, ^{137}Cs activity is reduced by a factor of about twenty, but is still measurable. Such a reduction may be explained by dilution with fine sand (Figure 5-5).

5.5 Discussion

5.5.1 Organic carbon content and sources in the recent lobe complex

5.5.1.1 Dominance of terrestrial inputs in the lobe complex

In the recent lobe sediments of the Congo deep-sea fan, the % OC is an order of magnitude higher than the carbon content measured in Atlantic abyssal seafloor sediments (% OC generally below 0.3 %, rarely exceeding 1 %; Mollenhauer et al., 2004). If we adjust for the

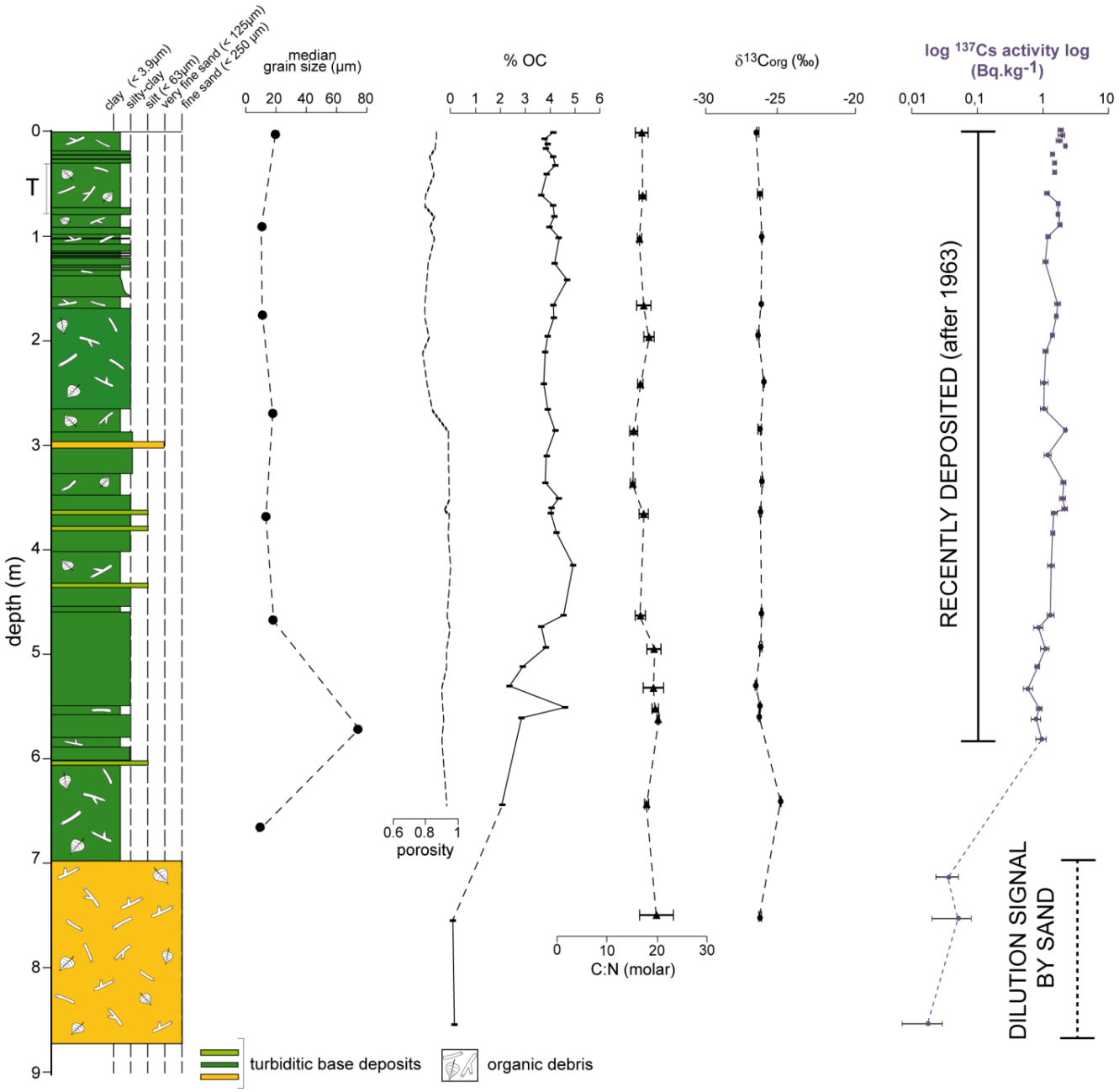


Figure 5-5. Evolution of the turbiditic deposits, porosity, % OC, C:N, δ13Corg, and 137Cs in the long core from site C indicating the high homogeneity in distribution of OC along the sediment column and the high, short time scale of deposits. Between 0 and 170 cm, there are 12 turbidites when taking into account the silty-clay intervals (the "T" indicates a single turbiditic deposit). Between 170 and 408 cm, there are silty-clay intervals, one fine sand interval and slump deformation structures which are not visible at the scale of the figure. Between 408 and 611 cm, silty-clay intervals are always present with clay clasts and numerous plant debris. Between 611 and 698 cm we identified a block of compacted clay, inclined layers at 30° (interpreted as a transported block). Between 698 cm to the base of the core, silts to very fine sands dominate and are rich in plant debris. Plant debris were observed throughout the entire core.

dominance of the fine POC material (82.7 %; 1.15mg.L^{-1}) relative to the coarse POC fraction (17.3 %; 0.24 mg.L^{-1}) reported at the Kinshasa-Brazzaville station (Spencer et al., 2012), the adjusted means -28.5 ‰ for $\delta^{13}C_{org}$, 5.4 ‰ for $\delta^{15}N$ and 13.4 for C:N are very close to values measured in lobe sediments (Table 5-3). This suggests a considerable amount of terrestrial organic material reaches the distal lobe complex.

Preliminary estimates for the contribution of terrestrial OM were made using a simple two-end member mixing model. We used the value of -21 ‰ for the marine end member (see the references listed in Figure 5-6) and the adjusted value of -28.5 ± 0.3 ‰ for the terrestrial end member. This method estimates terrestrial contributions on or near the active channel (sites A, F, C and B) of between 70 ± 3 % (site B) and 79 ± 3 % (site C channel). These gross estimates are consistent with other values in the literature for the Congo deep-sea fan. For example, Baudin et al. (2010) reported similar values upstream from the distal lobe area for silty-clay sediments deposited along the channel at 4000 m water depth (Figure 5-1 a). Our preliminary estimates are also reasonably similar with the composition given for Late Quaternary sediments from ODP site 1075 (located on the northern part of the Congo deep-sea fan at 3000 m) that are mainly composed of OC rich, terrigenous OM (Holtvoeth et al., 2003).

Nonetheless, these OM contribution estimates can give only a rough indication (and certainly an underestimation) for the relative contribution of terrestrial OM; caveats for this type of estimation have been discussed extensively in earlier studies of this system (Holtvoeth et al., 2003 and Weijers et al., 2009). For example, the definition of a unique end member is problematic because of the heterogeneity of the terrigenous OM delivered by the Congo River (Spencer et al., 2012). The dominance of heavily degraded, soil-derived OM in the deep-sea fan sediments compared to C3 land plant debris also does not produce a clear estimate of the terrestrial contributions (Holtvoeth et al., 2003 and Weijers et al., 2009). Using a ternary mixing model, Weijers et al. (2009) reported that between the Late Holocene and the Last Glacial Maximum, 38-52 % of the OC was derived from soil and 21-28 % of the OC was from land plants, for an OC content from 2.5 % to 3.9 %. These values are consistent with our results. Finally, the distribution of % OC and $\delta^{13}C_{org}$ appears to be described well by an exponential curve at the study site (Figure 5-6). This is expected if the OC in lobe sediments is from several continental sources that undergo mixing during transport and deposition.

5.5.1.2 What do we know about terrestrial sources present in lobe sediment?

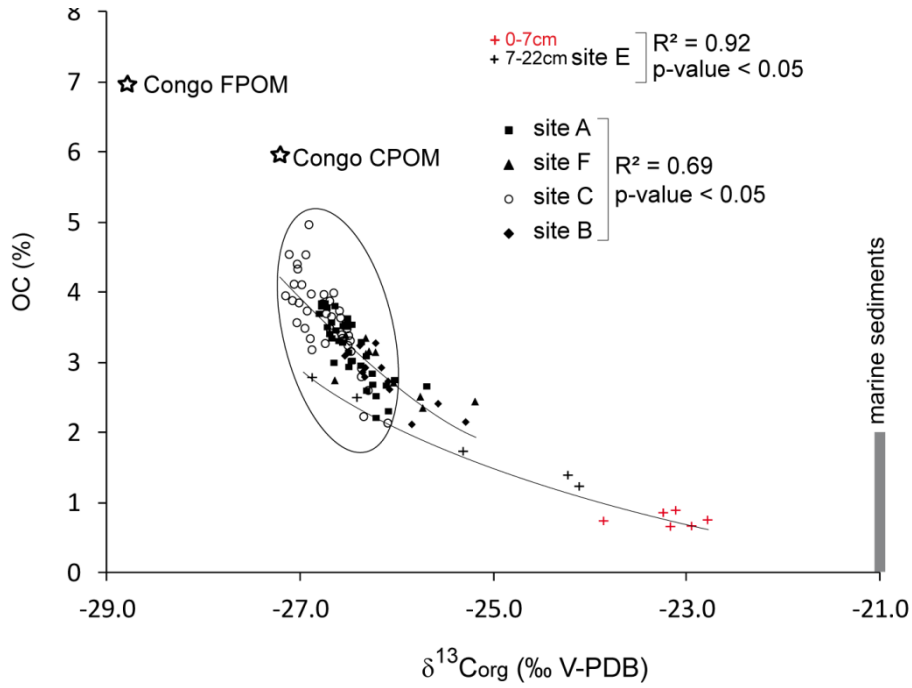


Figure 5-6. Relation between the OC content in the cores from all five sites and the $\delta^{13}C$ results. Filled symbols are for material from the sites in or near the active channel, the crosses are from the OM collected in an area not currently undergoing active deposition (site E). The values from the distal area (site C) are enclosed by the oval shape and lie at the upper end of the range. The terrestrial end member for coarse POM (CPOM) and fine POM (FPOM) are reported (star symbols, Spencer et al., 2012). The marine limit for $\delta^{13}C$ is also shown (grey bar on right). The marine OM δ^{13}Corg end-member was selected based on the range of data reported from the Gulf of Guinea (Fischer et al., 1998, Baudin et al., 2010 and Biscara et al., 2011).

Information from earlier studies, indicated that terrestrial OM consists mainly of heavily degraded soil-derived OM in the Congo deep-sea fan sediments (Weijers et al., 2009 and Holtvoeth et al., 2003). Mariotti et al. (1991) suggested that nitrogen-rich humic acid compounds would constitute a large fraction of the total OM transported by the Congo River. AOM generally connotes the presence of marine OM, but it can also indicate the presence of humic terrestrial substances in sediment (Burdige, 2007). Baudin et al. (2010) has classed AOM particles into two subgroups for the active part of the Congo deep-sea fan: first is "fluffy" AOM which could be derived from phytoplankton, while the second appears to have

a terrestrial origin and is represented by particles with visible remains of phytoclasts. The AOM in our samples is consistent with both the predominance of degraded soil-derived OM in the Congo River material and an important contribution by humic substances (Mariotti et al., 1991 and Spencer et al., 2012).

The input of OC from soil is consistent with the ^{137}Cs signal in the cores. In terrestrial environments, cesium adsorbs strongly to clay soil minerals (Hancock et al., 2013). Thus, cesium movement has been treated as dependent on physical processes, and is widely used as a tracer for measuring both soil erosion and sediment accumulation rates (Ritchie and Mc Henry, 1990 and Avery, 1996). In the present study we use ^{137}Cs as a tracer for the Congo River suspended particulate matter. All samples from the Malebo Pool (permanently submerged mud, bank or floodplain of the Congo River) are characterized by high ^{137}Cs activities (2.1 ± 0.1 $Bq.kg^{-1}$, 1.6 ± 0.2 $Bq.kg^{-1}$and 4.0 ± 0.3 $Bq.kg^{-1}$, respectively) and are of the same order of magnitude as those measured in the recent lobe sediments. The contribution of marine ^{137}Cs coming from the overlying surface waters in this oceanic region is low. Given the low ^{137}Cs measured activities measured in Central Atlantic water (1.4 ± 0.2 mBq. L^{-1}, n=5; WOMARS, 2005) and considering that it will be exported to the deep ocean along the water column at low sedimentation rates (~ 0.5 to 4.4 cm. ky^{-1}), we infer that ^{137}Cs marine inputs will be insignificant in lobe sediments with respect to terrestrial inputs. Thus, for the core COL-C-CS-06, the significant positive correlation between OC and ^{137}Cs activity (R^2=0.5; $p < 0.05$; n= 38) suggests a continental source for particles and for OC associated to these particles and suggest that they were transported by the same physical (erosion, transport and deposition) processes to the lobe complex (Kim et al., 2006).

The second OM source that we can characterize is a pool of slightly degraded OM, principally derived from the leaves of tropical C3 plants (Mariotti et al., 1991 and Spencer et al., 2012). According to the literature, particulate OM delivered by the Congo River contains negligible contributions from C4 plants (Spencer et al., 2012). Molecular analyses of the particulate organic matter (POM) riverine fractions clearly show C4 land plants have a limited presence in the bulk terrestrial OM exported by the river to the ocean (Mariotti et al., 1991, Bouillon et al., 2012 and Spencer et al., 2012). On the deep-sea fan, n-alkanes from the Congo River have a $\delta^{13}C$ signature of the C3 land plants and contribute to the $\delta^{13}C$ signature of the bulk OM

(Schefuss et al., 2004). The many remains of land plants observed in the cores (Figure 5-4 and Figure 5-5) are consistent with these conclusions.

Another distinct source of OC could be petrogenic carbon (Galy et al., 2015). We cannot highlight this source but the OC petrogenic yield for the Congo River has been reported as 0.01 t. $km^{-2}.y^{-1}$ (see supplementary dataset in Galy et al. (2015)). If we multiply this value by the catchment area of the Congo River (3.7×10^6 km^2) about 0.04 Tg of the petrogenic carbon is exported by the Congo each year. Thus around 2% of the exported POC could have a petrogenic signature. Clearly, the Congo River exports mainly biogenic carbon. Fluxes of OC to the sea and burial rates are mainly related to the suspended sediment yield and to physical erosion mechanisms as well as the turbidity currents dynamic. These fluxes depend directly on the amount of primary production within the watershed and the initial compositions of the sources (Spencer et al., 2012).

5.5.2 Organic matter alteration during the transport along the turbiditic channel

Even if the Congo River sediments enter rapidly the active channel of the deep-sea fan, biogeochemical processes that can affect this POC during transport should be accounted for. Turbidity currents transport sediments along the meandering, active channel that covers a real distance of 1200 km from the canyon head to the distal, recent lobe complex (Babonneau et al., 2010). Over this length, it is expected that the initial river load material becomes: (1) degraded, (2) mixed with surrounding sediments containing terrestrial and marine OM of different age (recent and fresh or aged and altered), (3) mixed with eroded turbiditic material from the channel flanks, and (4) deposited upstream from the lobe complex. The significant differences between the Kinshasa-Brazzaville station and our results (%OC in sediments of the recent lobe complex is 3-4 % lower than in the Kinshasa-Brazzaville station, $\delta^{13}C_{org}$ has a signature of about 2‰ higher, the $\delta^{15}N$ signatures are similar, and C:N ratios are higher) suggest that transport processes along the channel modify the OM both in terms of quantity and quality. As our data ($\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$, C:N, % OC) are similar to those obtained for the channel at 4000 m water depth (Figure 5-1a; Baudin et al., 2010) the biogeochemical transformations are occurring over an unknown distance upstream of this depth.

Terrestrial C:N values (around 13.4 in this watershed) are largely influenced by the soil derived OM (Spencer et al., 2012); higher C:N ratios in the recent lobe complex and along the turbiditic channel (Baudin et al., 2010; Figure 5-1a) could be attributed to preferential degradation of the nitrogen pool from the humic substances during OM diagenesis and/or to the addition of highly remineralized and old marine OM to the initial terrestrial organic material during the turbiditic transfer (De Lange, 1992, De Lange et al., 1994, Meyers, 1994, Meyers, 1997 and Twichell et al., 2002). This result appears to be very specific to the Congo River deep-sea fan system. For the Congo Angola continental margin (that is outside of the channel region) it was shown that the C:N ratio diminishes with distance from the coast (Müller et al., 1994). In the Gaoping submarine canyon (southwestern Taiwan), where OM is also rapidly transferred to the deep-sea, C:N ratios of the particulate OM diminish and $\delta^{15}N$ signatures increase because of the addition of nitrogen-rich marine OM (Selvaraj et al., 2015). The similarity between the $\delta^{15}N$ signatures at the Kinshasa-Brazzaville station, recent lobe complex and along the turbiditic channel (Baudin et al., 2010) do not permit any conclusive interpretations about the higher C:N ratios. Microbial degradation has been shown to have little influence on the $\delta^{15}N$ values of surface sediments from the Congo deep-sea fan (Holmes et al., 1996).

The increase of $\delta^{13}C_{org}$ between the Congo River particles and the recent lobe complex sediments (Figure 5-6) can be accounted for by the addition of marine OM during turbiditic mixing and erosion along the channel. Treignier (2005) identified alcohol biomarkers specific to marine OM along the active channel and suggested that they originate from the Congo River plume. The river plume is observable up to about 800 km offshore the estuary and supplies surface communities living in the water column above the channel (Eisma and Kalf, 1984 and van Bennekom and Berger, 1984). Hence, marine OM deposited on the seabed during the quiescence period between turbidity current events could be eroded and mixed in with any terrestrial material in the turbidity flow. Similar processes were invoked to explain the increase of $\delta^{13}C_{org}$ in Pleistocene turbidites from the Amazon turbiditic channel-levee with regard to the $\delta^{13}C$ of the Amazon River suspended sediment (Goñi, 1997 and Keil et al., 1997).

5.5.3 Organic matter deposition and distribution in lobe sediments

In cores from site A and C, the disappearance depth of ^{137}Cs was not reached (Figure 5-3). This shows that large amounts of terrestrial sediments were delivered to the recent lobe complex since the first nuclear bombs were tested in 1945 (Zalasiewicz et al., in press). Such depositions patterns are common to canyon systems were turbidity flows are frequent (eg. Sepik, Nazaré and Fangliao canyons; Walsh and Nittrouer, 2003, van Weering et al., 2002 and Hale et al., 2012). The homogeneity of the distribution of bulk geochemical parameters measured on short cores (Figure 5-2) is related to this pattern of deposition and is especially marked with respect to the OM distribution in clay to silty-clay facies along the Calypso piston core (Figure 5-5). The presence of slump, debrite and transported block in the core shows that sediments (170-698 cm) were previously reworked before being trapped in site C. The presence of ^{137}Cs throughout the piston core shows that turbiditic deposition and sediment reworking occurred over a very short time.

Baudin et al. (2010) observed that OM associated with clay and silty-clay sediments is distributed homogeneously on levees that are upstream of the lobe complex. The box labelled “active zone” (Figure 5-7) includes values from our study and earlier ones (KZAI cores, Figure 5-1a, n=49; Baudin et al., 2010). The overlap in these values is consistent with the hypothesis that the particulate organic material delivered by the Congo River is homogeneously distributed. Turbiditic deposits (characterized by sharp variations in grain size) could also explain the variability in the quality and quantity of OM in cores, as shown in the Ogooué deep-sea turbiditic system (Biscara et al., 2011). However, in the active Congo deep-sea fan area, it is unlikely that the OM distribution in sediments would be controlled by grain size, considering that all sediments cored are already very fine, indicating particle segregation is more important upstream than on the distal lobe. The box “abandoned zone” (Figure 5-7) was constructed by assuming the entire Congo deep- sea fan could be supplied by marine OM coming from the water column (Figure 5-7, Müller et al., 1994, Holmes et al., 1996 and Schefuss et al., 2004). Site E straddles these two boxes and the shift in OM characteristics is interpreted as illustrating the transition between turbiditic and marine deposits (Figure 5-2**,** Figure 5-3 and Figure 5-7).

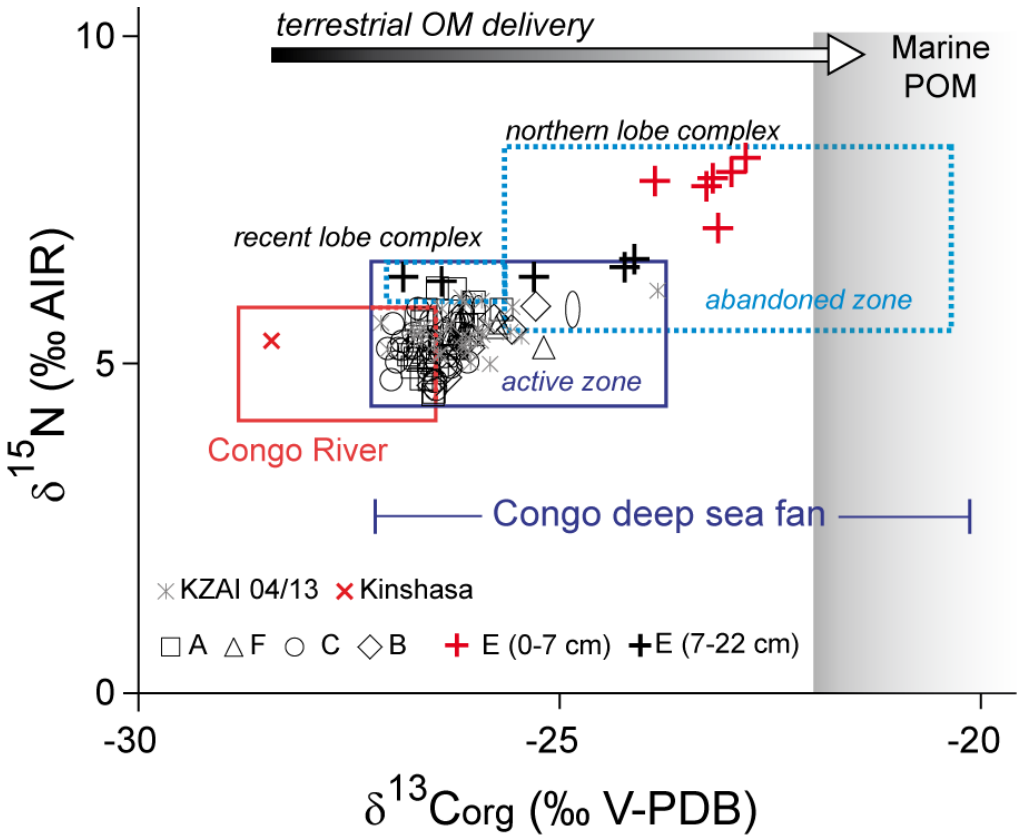


Figure 5-7. Relationship between stable isotopes of nitrogen and carbon measured on OM in all the cores analyzed (n=94). The majority of points are tightly clustered and associated with the deep-sea fan environment; these have isotopic signatures typical of C3 plants. Each box is constructed with data from different sources. Congo River data are from Mariotti et al. (1991) and Spencer et al. (2012). "Active zone" illustrates the recent lobe complex where turbiditic inputs dominate (data from this study and Baudin et al. (2010)). "Abandoned zone" illustrates the northern lobe complex and other parts of the Congo deep-sea fan where pelagic inputs dominate (data from this study, Holmes et al. (1996), Müller et al. (1994) and Schefuss et al. (2004)). The northern lobe complex straddles the two boxes. The (0-7 cm) horizons from site E are in the abandoned zone box (these horizons are in red), the horizons (7-10 cm) and (10-13 cm) are located at the transition between the two boxes. The deeper horizons (13-22 cm) are present in the recent lobe complex box. Marine POM data are from Tyson (1995), Meyers (1997), Fischer et al. (1998) and Schefuss et al. (2004). The arrow at the top indicates the direction of expected decreasing contribution by terrestrial OM.

The marine OM contribution is not exclusive even in the top of the core; the presence of some well-preserved residual land plant phytoclasts (Figure 5-4), are evidence that turbiditic processes deliver terrestrial OM to this remote location. Thus, although turbiditic facies are limited to the vicinity of the active channel, it seems that turbidity currents are also able to

export sediments to these distant areas, possibly by the dispersion and settling of the upper turbid plume. This supply could also explain the very low activity of ^{137}Cs (Figure 5-3) in surface sediments of site E.

5.5.4 Assessment of terrestrial OM accumulation rate at site C

To determine the burial potential for OM entering this environment, both the OM origin and types of depositional processes are accounted for. On the lobe area of the Congo system, inputs are principally due to turbiditic flows (Savoye et al., 2000). The frequency of turbiditic events in the canyon is estimated at about 60 events per century (Heezen et al., 1964). However, these events are not well-described in this area. For example, we cannot yet consider the impact of a particular "starting point" for a turbiditic event and the resuspension of "old" OM that may be transported and redeposited downslope.

Among our localities, site C located on lobe 1 (Figure 5-1b) is considered the most recent lobe at the distal part of the recent lobe complex (Babonneau, 2002 and Bonnel, 2005, section 2). The morphology of this lobe is characterized by turbiditic channel widening together with channel depth shallowing and a decreasing slope (Babonneau, 2002 and Bonnel, 2005). This configuration indicates a decrease in energy for the turbiditic flows favouring the accumulation of fine sediments and other materials mixed in such as plant debris. For example, sediments from the long core sampled at site C (COL-C-CS06) have the highest OC content. Given that the maximum fallout of ^{137}Cs dates back to nuclear bomb tests in 1963 (Figure 5-5; Cochran, 1985 and Zalasiewicz et al., in press) a sedimentation rate of 12 $cm.y^{-1}$ can be calculated for this core. This sedimentation rate concords with those for other “canyon captured” systems (Walsh and Nittrouer, 2009) and is higher than the previous sedimentation rate determined for the lobe complex (1.9 cm. y^{-1}, Rabouille et al., 2009).

Using this new value, the OC accumulation rate on the first 580 cm of sediments can be calculated using the following formula (Müller and Suess, 1979):

$$OC_{acc} = \frac{(OC \times \omega)}{10} \rho_{sed}(1 - \emptyset)$$

OC_{acc} corresponds to the OC accumulation rate (gC.m^{-2}.y^{-1}), *OC* to the organic carbon content (wt. %), ω to the sedimentation rate (cm.1000 y^{-1}), ρ_{sed}, to the dry sediment density (g.cm^{-3}) and Ø to the porosity. The OC accumulation rate is estimated as 1550 ±200 gOC.m^{-2}.y^{-1}. Considering that the terrestrial OC contribution for the Calypso core is around 70 % approximately 1 kg.m^{-2}.y^{-1} of terrestrial OM could accumulate annualy in the area of site C. Such a large value has never been reported from the Congo turbiditic system (Mollenhauer et al., 2004 and Rabouille et al., 2009) and is probably related to the particular geomorphological configuration of site C. Site C is situated in a large "gutter" that traps all the fine turbidity particles that reach the extremity of the lobe complex. This result is higher than values calculated for sediments deposited during the last glacial maximum near the active channel-levees systems of the Amazon fans (Schlünz et al., 1999). Indeed, based on this information, only the lobe complex could be qualified as an exceptional sink for terrestrial OC in the deep Atlantic Ocean.

Extrapolating this value to the entire lobe complex would be unrealistic because of the existence of different patterns of deposition inside the present-day lobe complex (Figure 5-3). However, this region is an important OC burial site for the Atlantic Ocean. For comparison, in recent lobe complex sediments the POC deposition rate was estimated at around 0.2 kg OC.m^{-2}.y^{-1} (Rabouille et al., 2009). Scaling up to the total area of the lobe complex (3000 km^2, Savoye et al., 2000), Rabouille et al. (2009) suggested that the recent lobe complex could receive 0.7 Tg. y^{-1} of POC, of which 0.4 Tg.y^{-1} may be buried. In comparison with the quantity of POC delivered by the Congo River (2 Tg, Coynel et al., 2005) this suggests that about a third of the POC delivered by the Congo reaches the lobe area and about a fifth could be preserved by burial (Spencer et al., 2014).

5.5.5 OM preservation and fate in lobe sediments

Our study shows that in the present-day lobe complex, OM is mainly associated with fine silty-clay material, is of continental origin, is relatively homogeneously distributed (Figure 5-2) and could be massively accumulating in different areas of this environment (Figure 5-5). The presence of well-preserved higher plant debris of various sizes in every sample from the recent lobe complex indicates good preservation of the terrestrial OM. The marine, grey

colored AOM at site E (Figure 5-4a) compared to the aspect of the AOM in sediments of the recent lobe complex (Figure 5-4d) probably reflects differences in degradation state. The morpho-sedimentary features of the northern lobe complex (Babonneau, 2002 and Bonnel, 2005) suggest that the deepest layers of the core COL-E-MTB-14 could date from the Last Glacial Maximum to the early Holocene and thus would give an overview of the OM fate at a millennial time scale for the active area. The preservation state of this OM shows that turbiditic lobe complexes can efficiently preserve OM from remineralization and represents a sink for terrestrial OC in the deep ocean. Considering the studies of Coynel et al. (2005) and Rabouille et al. (2009), a terrestrial OM preservation efficiency of near 20 % was calculated as the ratio of terrestrial OM burial in sediments divided by the rate of its ultimate riverine input. This value agrees with preservation efficiencies obtained for the global seabed (20% to 44%, Blair and Aller, 2012) and could be refined further for each location on the distal lobe complex with additional sampling. Nonetheless, the potential for OC preservation is important, especially because oxidation of the OC in this marine environment is limited by the rapid accumulation of sediment (Hedges and Keil, 1995; Spencer et al., 2014).

5.6 Conclusion

This study shows that amounts of terrestrial OM from the Congo River reaching the recent lobe complex of the deep-sea fan are both massive and recent. The terrestrial OM is a mixture of highly degraded soil derived OM, vegetal detritus and other older OC sources, and explains the high sediment OC content (3-5%).

The initial Congo River load is slightly altered by diagenetic processes and by the addition of heavily degraded marine OM during the turbiditic transfer to the deep-sea demonstrating the potential for OC preservation in this environment. Most of the terrestrial OM is associated with silty-clay particles in the lobe complex area, which could explain the homogeneity in OM distribution in the overall region.

Using ^{137}Cs to trace the Congo River terrestrial particle contribution to the lobe complex area, sites A and C contain only recent sediments (^{137}Cs is present in the entire cores) that have accumulated rapidly, contrary to site B were two distinct deposition periods were

characterized. The very low ^{137}Cs signal at site E confirms that it is older and that it is not supplied by turbidites today. At site C, an estimate of the rate of deposition shows that *ca.*1 kg. m^{-2} of terrestrial OM could be accumulated each year.

According to seismic data, many old buried lobe complexes exist in the Congo deep-sea fan at the termination point of abandoned channels (Droz et al., 2003 and Marsset et al., 2009). Our results suggest future exploration programmes should include additional coring sites appropriate for generating maps of OM accumulation and burial in each part of the recent lobe complex and associated with different geological settings. This could then be used to establish a more precise carbon budget for the lobe complex and address the overall OC budget of the Congo deep-sea fan.

5.7 Acknowledgements

We would like to thank G. J. De Lange, editor in chief of Marine Geology and three anonymous reviewers for their constructive comments.We are indebted to Ifremer/Genavir, captains (Gilles Ferrand and crews) for the sampling campaigns WACS and CONGOLOBE onboard the R/V Pourquoi Pas? We are grateful to Florence Savignac for her analytical help and Alexandre Lethiers for participation in drawings. We also acknowledge Sabrina Lucas, Gilles Vétion and Solveig Bourgeois for their participation in sampling during WACS and Congolobe legs. B. Bombled and P. Noel were responsible of the Multicore sampling and L. Droz and B. Dennielou of the piston core sampling during Congolobe and WACS respectively. We also thank Rob Spencer and Helen Talbot for providing samples from the Congo River. This work was supported by the ANR grant Congolobe (ANR-11-BS56-0030, 2011-2016) and is a contribution to Ifremer project “Biodiversité et fonctionnement des écosystèmes profonds, impacts”. Elsa Stetten was supported by a doctoral fellowship from the French Ministry of Research and Education.

5.8 Supplementary data

Table 5-4. Geochemical supplementary data: MTB cores

site	core	horizon	weight (g)	d 0,5 (µm)	OC (%)	d15N (‰)	sd	d13C (‰)	sd	C:N molar	sd
A	COL-A-MTB-03	0-0,5	39.36	8.42	2.68	5.58		-26.11		15.27	
	COL-A-MTB-03	0,5-1	40.35	9.53	2.70	6.15		-26.26		15.92	
	COL-A-MTB-03	1-2	83.26	8.67	3.04	6.16		-26.47		16.26	
	COL-A-MTB-03	2-3	84.45	7.49	3.33	5.83		-26.60		16.80	
	COL-A-MTB-03	3-5	172.49	7.56	3.80	5.07		-26.73		17.64	
	COL-A-MTB-03	5-7	175.54	13.20	3.71	5.12		-26.81		18.23	
	COL-A-MTB-03	7-10	267.81	7.42	3.58	5.35		-26.68		18.33	
	COL-A-MTB-03	10-13	266.07	8.10	3.82	5.63		-26.65		17.27	
	COL-A-MTB-03	13-16	276.56	17.89	3.47	5.41		-26.64		18.83	
	COL-A-MTB-03	16-19	282.71	17.24	3.42	5.22	0.06	-26.70	0.08	18.08	1.21
	COL-A-MTB-03	19-22	286.39	8.42	3.01	4.75	0.26	-26.66	0.03	18.11	1.00
	COL-A-MTB-02	0-0,5	39.78	10.74	2.67	5.83	0.15	-25.70	0.07	14.48	0.31
	COL-A-MTB-02	0,5-1	41.37	10.17	2.76	5.94	0.39	-26.03	0.09	15.60	0.59
	COL-A-MTB-02	1-2	85.75	7.27	2.86	5.46	0.36	-26.26	0.07	16.69	0.67
	COL-A-MTB-02	2-3	85.75	8.20	3.30	5.07		-26.57		17.36	0.00
	COL-A-MTB-02	3-5	175.44	9.44	3.36	5.34	0.12	-26.69	0.06	16.05	1.47
	COL-A-MTB-02	5-7	164.66	9.35	3.52	5.69		-26.72		16.29	0.00
	COL-A-MTB-02	7-10	269.17	10.65	3.84	4.93	0.44	-26.77	0.11	16.70	1.41
	COL-A-MTB-02	10-13	266.03	9.27	3.55	4.97	0.51	-26.47	0.15	17.40	1.10
	COL-A-MTB-02	13-16	265.98	8.63	3.53	4.74	0.29	-26.56	0.11	17.14	1.09
	COL-A-MTB-02	16-19	271.82	10.48	3.64	4.51	0.17	-26.52	0.01	18.10	0.57
	COL-A-MTB-02	19-22	295.05	22.63	3.15	4.55	0.30	-26.50	0.10	19.86	1.06
	WACS-A-MTB-03	0-0,5	42.61	9.99	2.32			-26.09	0.13	17.02	0.67
	WACS-A-MTB-03	0,5-1	43.76	8.20	2.22			-26.22	0.03	17.82	0.36
	WACS-A-MTB-03	1-2	91.00	7.15	2.61			-26.32	0.09	19.59	0.32
	WACS-A-MTB-03	2-3	94.14	10.00	3.03			-26.48	0.06	19.54	0.16
	WACS-A-MTB-03	3-5	187.88	8.94	2.53			-26.22	0.08	19.27	0.51
	WACS-A-MTB-03	5-7	185.36	7.93	3.10			-26.32	0.09	19.03	0.46
	WACS-A-MTB-03	7-10	323.43	7.93	3.30			-26.36	0.07	19.30	0.44
	WACS-A-MTB-03	10-13	294.67	22.91	2.95			-26.50	0.05	20.06	0.44
	WACS-A-MTB-03	13-16	272.37	8.35	2.97			-26.38	0.04	17.94	0.31
	WACS-A-MTB-03	16-19	280.39	8.60	3.54			-26.53		18.53	0.00
F	COL-F-MTB-05	0-0,5	40.14	11.34	2.47	5.24	0.10	-25.20	0.11	14.02	1.06
	COL-F-MTB-05	0,5-1	41.69	8.53	2.38	5.63	0.12	-25.73	0.09	15.45	1.62
	COL-F-MTB-05	1-2	86.34	8.43	2.74	5.45	0.17	-26.04	0.05	16.19	1.45
	COL-F-MTB-05	2-3	87.33	8.66	3.20	5.32	0.40	-26.29	0.07	16.67	0.95
	COL-F-MTB-05	3-5	179.71	8.63	3.41	5.02	0.02	-26.54	0.18	16.94	0.97
	COL-F-MTB-05	5-7	176.62	8.22	3.16	5.38	0.54	-26.32	0.13	16.66	1.15

	COL-F-MTB-05	7-10	268.39	10.36	2.78	5.19	0.15	-26.65	0.14	16.90	1.14
	COL-F-MTB-05	10-13	283.96	10.45	3.44	5.06	0.14	-26.70	0.07	18.49	1.02
	COL-F-MTB-05	13-16	269.53	8.78	2.54	5.57	0.10	-25.76	0.12	15.19	0.83
	COL-F-MTB-05	16-19	280.10	8.78	3.18	5.23	0.06	-26.23	0.12	17.09	0.83
	COL-F-MTB-05	19-22	279.37	8.78	3.38	5.45	0.23	-26.33	0.09	16.52	0.72
C	COL-C-MTB-11	0-0,5	40.31	8.90	3.29	5.67		-26.53		14.69	0.00
	COL-C-MTB-11	0,5-1	41.58	8.67	3.66	5.85		-26.70		14.94	0.00
	COL-C-MTB-11	1-2	85.10	7.81	4.00	5.34	0.14	-26.89	0.00	15.68	0.42
	COL-C-MTB-11	2-3	85.10	7.24	3.19	5.20		-26.89		15.40	0.00
	COL-C-MTB-11	3-5	173.50	7.50	3.51	5.02	0.04	-26.96	0.01	15.61	0.31
	COL-C-MTB-11	5-7	172.66	8.02	3.76	5.23		-26.93		15.26	0.00
	COL-C-MTB-11	7-10	258.56	8.30	4.13	5.60		-27.00		15.21	0.00
	COL-C-MTB-11	10-13	261.37	9.09	4.13	5.22	0.10	-27.06	0.03	15.92	0.37
	COL-C-MTB-11	13-16	272.80	9.58	3.87	4.73	0.14	-27.02	0.03	17.14	0.66
	COL-C-MTB-11	16-19	266.54	10.51	3.86	5.46	0.07	-26.76	0.04	16.33	0.63
	COL-C-MTB-11	19-22	266.18	10.51	3.97	5.24	0.45	-26.76	0.03	15.93	0.21
	COL-C-MTB-06	0-0,5	40.34	7.57	2.16	5.02		-26.10		13.88	0.00
	COL-C-MTB-06	0,5-1	41.69	6.97	2.63	4.94		-26.30		14.59	0.00
	COL-C-MTB-06	1-2	85.50	6.89	2.91	4.96		-26.36		15.02	0.00
	COL-C-MTB-06	2-3	86.83	6.06	2.80	5.10		-26.36		15.21	0.00
	COL-C-MTB-06	3-5	176.62	5.96	3.17	4.59		-26.48		15.33	0.00
	COL-C-MTB-06	5-7	177.27	6.37	3.33	4.72		-26.49		15.68	0.00
	COL-C-MTB-06	7-10	267.32	6.64	3.25	4.71		-26.51		15.24	0.00
	COL-C-MTB-06	10-13	270.79	6.34	3.43	5.19		-26.52		15.26	0.00
	COL-C-MTB-06	13-16	272.97	6.70	3.49	5.33		-26.53		15.64	0.00
	COL-C-MTB-06	16-19	273.94	6.80	3.35	5.35		-26.57		15.60	0.00
	COL-C-MTB-06	19-22	275.59	6.80	3.42	4.89		-26.57		15.77	0.00
	WACS-MTB-04	0-0,5	42.23	15.99	3.97			-27.16		18.51	0.00
	WACS-MTB-04	0,5-1	45.25	17.95	4.39			-27.03		19.63	0.00
	WACS-MTB-04	1-2	91.50	18.20	4.42			-27.03		19.18	0.00
	WACS-MTB-04	2-3	88.51	13.35	4.54			-27.11		19.19	0.00
	WACS-MTB-04	3-5	187.63	8.81	4.01			-26.66		18.56	0.00
	WACS-MTB-04	5-7	187.57	11.93	3.70			-26.73		18.79	0.00
	WACS-MTB-04	7-10	279.90	12.51	3.36			-26.90		19.66	0.00
	WACS-MTB-04	10-13	280.26	14.78	3.59			-27.04		19.64	0.00
	WACS-MTB-04	13-16	279.08	14.85	3.90			-26.70	0.02	17.44	3.07
	WACS-MTB-04	16-19	279.39	9.60	3.49			-26.69		17.51	0.00
	WACS-MTB-04	19-22	289.81	11.97	3.76			-26.60	0.00	17.67	2.95
	WACS-MTB-04	22-25	287.09	18.22	4.97			-26.94	0.32	19.89	0.30
	WACS-MTB-04	25-28	299.52	18.59	3.31			-26.74	0.02	20.50	0.83
	WACS-MTB-04	28-31	298.54	20.36	4.54			-26.94		21.06	0.00
	WACS-MTB-04	31-34	302.38	16.99	3.90			-27.08		20.19	0.00
	WACS-MTB-04	34-37	322.90	15.88	2.25			-26.35	0.11	18.14	2.54
	WACS-MTB-04	37-40	298.38	11.32	3.66			-26.59	0.20	16.32	4.71
B	COL-B-MTB-12	0-0,5	40.51	11.32	2.17	5.89	0.26	-25.29		14.11	1.10

	COL-B-MTB-12	0,5-1	41.69	9.71	2.43	5.53		-25.58		15.25	0.00
	COL-B-MTB-12	1-2	86.38	8.01	2.05	5.69		-25.80		15.38	0.00
	COL-B-MTB-12	2-3	89.12	7.95	2.73	5.40		-26.10		15.85	0.00
	COL-B-MTB-12	3-5	185.91	12.20	2.92	5.37		-26.34		16.74	0.00
	COL-B-MTB-12	5-7	194.91	12.80	2.81	4.93	0.32	-26.34		17.88	0.83
	COL-B-MTB-12	7-10	280.46	12.57	3.26	5.49		-26.39		17.33	0.00
	COL-B-MTB-12	10-13	281.33	12.96	2.63	5.24		-26.08		16.96	0.00
	COL-B-MTB-12	13-16	274.63	10.03	2.95	5.30		-26.17		17.54	0.00
	COL-B-MTB-12	16-19	277.68	8.36	3.29	5.70		-26.22		17.07	0.00
	COL-B-MTB-12	19-22	326.65	14.32	2.87	4.78	0.30	-26.36		22.45	2.20
	COL-B-MTB-12	22-25	330.49	28.84	3.11	4.66	0.42	-26.54		22.76	0.88
E	COL-E-MTB-14	0-0,5	41.22	10.56	0.91	7.10	0.19	-23.12		11.43	0.40
	COL-E-MTB-14	0,5-1	42.51	8.44	0.87	7.75	0.05	-23.25	0.19	11.75	1.14
	COL-E-MTB-14	1-2	86.19	7.64	0.77	8.18	0.01	-22.79	0.05	11.27	1.31
	COL-E-MTB-14	2-3	87.68	6.98	0.68	7.97	0.30	-22.96	0.02	10.97	1.27
	COL-E-MTB-14	3-5	155.13	7.29	0.68	7.86	0.36	-23.17	0.13	11.53	1.29
	COL-E-MTB-14	5-7	178.20	6.23	0.76	7.82	0.10	-23.87	0.05	11.47	1.01
	COL-E-MTB-14	7-10	267.94	6.27	1.25	6.62	0.22	-24.12	0.12	12.28	1.02
	COL-E-MTB-14	10-13	269.97	6.90	1.41	6.50	0.42	-24.23	0.10	12.43	0.83
	COL-E-MTB-14	13-16	276.98	6.90	1.75	6.34	0.07	-25.32	0.13	14.13	0.83
	COL-E-MTB-14	16-19	277.23	7.73	2.51	6.27	0.28	-26.42	0.08	15.36	0.84
	COL-E-MTB-14	19-22	274.84	7.73	2.80	6.34	0.37	-26.88	0.10	15.93	0.82

Table 5-5. Geochemical supplementary data long core COL-C-CS 06

depth (cm)	OC (%)	C:N (molar)	sd	d15N (‰)	sd	d13C (‰)	sd	porosity
0.5	4.39	16.97	1.26	5.39	0.35	-26.52	0.07	0.87
5.5	3.76							0.87
10.5	3.98							0.86
15.5	3.84							0.86
23.5	4.26							0.83
31.5	4.24							0.84
40.5	4.16							0.85
60.5	3.82	17.12	0.72	5.68	0.48	-26.25	0.17	0.80
70.5	4.06							0.80
80.5	4.03							0.85
90.5	3.91							0.83
101.5	4.23	16.50	0.43	5.72	0.35	-26.14	0.05	0.85
125.5	4.12							0.82
141.5	4.60							0.81
165.5	4.03	17.35	1.42	5.44	0.43	-26.17	0.00	0.79
177.5	4.11							0.80
195.5	3.92	18.37	1.02	5.50	0.35	-26.38	0.07	0.82
210.5	3.74							0.78
240.5	3.70	16.66	0.53	5.84	0.26	-26.00	0.04	0.81

265.5	3.88							0.84
285.5	4.18	15.36	0.79	5.85	0.26	-26.27	0.12	0.94
309.5	3.83							0.94
335.5	3.74	15.17	0.47	5.92	0.51	-26.14	0.07	0.95
350.5	4.37							0.95
360.5	3.99							0.92
364.5	4.11	17.35	0.92	5.58	0.25	-26.22	0.07	0.95
383.5	4.20							0.94
414.5	4.84							0.96
461.5	4.45	16.68	1.01	5.85	0.09	-26.15	0.06	0.93
473.5	3.66							0.95
493.5	3.78	19.38	1.39	5.63	0.19	-26.20	0.08	0.93
510.5	2.93							0.93
530.5	2.55	19.26	2.02	5.73	0.06	-26.52	0.06	0.90
550.5	4.49	19.64	0.64	5.59	0.31	-26.27	0.05	0.91
560.5	2.86	20.18	0.24	5.30	0.63	-26.30	0.04	0.91
579.5	2.82							0.90
641.5	2.05	17.91	0.39	5.94	0.22	-24.88	0.04	0.93
710.5								
749.5	0.07	19.91	3.35			-26.28	0.09	
850.5	0.13							0.88

Table 5-6 . ^{137}Cs activities measured on Malebo Pool and lobe sediments (MTB and long cores)

Malebo Pool	137Cs (Bq. Kg-1 dw)		
PERMANENTLY submerged mud	2.1	±	0.1
bank	1.6	±	0.2
floodplain	4.0	±	0.3

Core	depth (cm)	137Cs (Bq. Kg-1 dw)	sd
COL A MTB 02	0.25	1.1	0.2
	0.75	1.5	0.2
	1.25	1.49	0.09
	1.75	1.04	0.15
	2.5	1.44	0.08
	3.5	1.6	0.1
	5.5	2,0	0.09
	7.5	1.65	0.2
	9.5	1.19	0.3
	15. 0	1.8	0.2
	19.	1.8	0.2

	27.5	1.01	0.35
	32.5		
	42.5	1.55	0.11
COL A MTB 03	0.25	1.27	0.27
	0.75	1.56	0.18
	1.25	1.43	0.15
	1.75	1.63	0.18
	2.5	1.34	0.15
	3.5	1.71	0.17
	5.5	1.68	0.09
	13.0	1.31	0.15
	22.5	1.26	0.18
	27.5	1.21	0.19
	32.5	0.83	0.08
COL C MTB 06	0.25	0.7	0.3
	0.75	1.7	0.1
	1.25	1.6	0.1
	1.75	1.6	0.1
	2.5		
	3.5	1.7	0.1
	4.5		
	5.5	1.7	0.1
	6.5		
	7.5		
	8.5		
	9.5		
	11		
	13	1.8	0.1
	15		
	17		
	19		
	22.5		
	27.5	1.8	0.1
COL C MTB 11	0.25	0.92	0.3
	0.75	1.81	0.3
	1.25	1.18	0.3
	1.75		
	2.5	1.93	0.4
	3.5	2.04	0.4
	4.5		
	5.5	2.02	0.2
	6.5	2.52	0.5
	7.5		
	8.5		
	9.5	2.02	0.19
	11	2.3	0.5
	13	2.3	0.2
	15		
	17	1.87	0.18
	19		
	22.5	1.96	0.17
	27.5	2.1	0.1
COL B MTB 12	0.25	1.48	0.4

	0.75	1.38		0.18
	1.25	1.46		0.16
	1.75			
	2.5	1.4		0.1
	3.5	1.37		0.09
	4.5			
	5.5	1.15		0.15
	6.5			
	7.5			
	8.5			
	9.5	1.8		0.1
	11			
	13	0.35		0.08
	15	0.1		0.1
	17		0	0
	19		0	
	22.5	0.1		0.13
COL E MTB 14	0,25	0,1		0,1
	0,75	0,2		0,1
	1,25	0,1		0
	1,75	0,1		0,1
	2,5			1,3
	3,5	0,1		0,0
	4,5			
	5,5	0,1		0,1
	6,5			
	7,5			
	8,5			
	9,5			
	11			
	13			
	15			
	17			
	19			
	22,5	0		0
COL –C-CS-06	0.5	1.88		0.17
	5.5	1.93		0.22
	10.5	1.78		0.19
	15.5	2.2		0.1
	23.5	1.4		0.1
	31.5	1.5		0.1
	40.5	1.51		0.1
	50.5			
	60.5	1.16		0.1
	70.5	1.71		0.1
	80.5	1.7		0.1
	90.5	1.82		0.13
	101.5	1.2		0.1
	125.5	1.1		0.1
	165.5	1.68		0.17
	177.5	1.6		0.1

	195.5	1.4	0.1
	210.5	1.1	0.1
	240.5	1.06	0.14
	265.5	1.04	0.13
	285.5	2.2	0.1
	309.5	1.19	0.15
	335.5	2.06	0.18
	350.5	2.0	0.2
	360.5	2.16	0.2
	364.5	1.49	0.15
	383.5	1.42	0.1
	414.5	1.34	0.16
	461.5	1.32	0.16
	473.5	0.86	0.14
	493.5	1.08	0.16
	510.5	0.82	0.07
	531.5	0.6	0.1
	550.5	0.88	0.09
	560.5	0.79	0.13
	579.5	0.95	0.17
	641.5		0.14
	710.5	0.037	0.014
	750	0.05	0.03
	850	0.018	0.011

CHAPITRE 6:

Organic matter sources and preservation in sediments from the terminal lobe complex of the Congo deep-sea fan: new insights from lipid biomarkers and dual isotope signatures of fatty acids.

Article 2: Organic matter sources and preservation in sediments from the terminal lobe complex of the Congo deep-sea fan: new insights from lipid biomarkers and dual isotope signatures of fatty acids

E. Stetten [a, b, *], F. Baudin [a], A. Huguet [c], G. Vétion [b], H. Wang [b], C. Senyarich [b, e], R. Culp [d], M. Y. Sun [d], A. M. Pruski [b, e,] .

* Corresponding authors: E. Stetten

[a] Sorbonne Universités, UPMC-Univ. Paris 06, CNRS, Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP), 75005 Paris, France

[b] Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8222, LECOB, Station marine de Banyuls sur Mer - Observatoire océanologique, 66650, Banyuls/mer, France

[c] Sorbonne Universités, UPMC, Univ Paris 06, CNRS, EPHE, UMR 7619, METIS, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05

[d] Department of Marine Sciences, University of Georgia, Athens, GA 30602, USA

[e] CNRS, UMR 8222, Laboratoire d'Ecogéochimie des Environnements Benthiques, 66650, Banyuls/mer, France

Keywords:

Congo deep-sea fan; distal lobes; turbiditic deposition; lipid biomarkers; soil derived-OM; degradation; preservation.

Highlights:

- Lobe complex and Congo River sediments have similar fatty acid composition.
- BIT index values are high in lobe sediments (0.75-0.84).
- Biomarkers from phytoplankton reach the terminal lobe complex in low amounts.
- OC fate is related to the oxygen exposure time governed by particle dynamic.
- Burial outweighs remineralization processes

Organic matter sources and preservation in sediments from the terminal lobe complex of the Congo deep-sea fan: new insights from lipid biomarkers and dual isotope signatures of fatty acids

Abstract

The Congo River is connected to its sub-marine canyon and delivers important quantities of terrestrial organic carbon (OC) to the terminal lobe complex of the Congo deep-sea fan (~760 km offshore, ~ 5000 m water depth). We characterized the sources, reactivity and fate of the OM in the different areas of the lobe complex to bring new insights on the functioning of rapid OM transfer in the deep-sea that may influence the global carbon cycle. Fatty acid composition and concentrations of sediments sampled in the terminal lobe complex were analyzed and their biomarker signature was compared to Congo River sediments and sea surface suspended matter. The branched and isoprenoid tetraether (BIT) index was also determined to evaluate the relative input of soil-derived OM. Results show that OC originates mostly from the continent and in particular from soil erosion. Fatty acids are mostly from the Congo River bedload. The occurrence of PUFAs in low amounts in the sediments evidenced the inputs of fresh OM to the lobe complex despite its depth and was attributed to the rapid transfer of marine inputs by turbidity currents An exploratory principal component analysis (PCA) was performed to confront lipid biomarker signatures with other proxies of the quantity, origin and state of degradation of the OM (C/N, OC, BIT index, $\delta^{13}C_{org}$, oxygen index and the Dauwe index). Based on this exploratory analysis, we proposed scenarios describing the fate of the sedimentary OM. Bulk OM and terrestrial biomarkers are well preserved in anoxic layers of the turbiditic deposits in recent and old deposit sediments. Particle remobilization and oxygen diffusion in the first centimeter of the sediment could influence the degradation of the OM, but this process remains extremely limited. Burial largely outweighs remineralization processes explaining that the OM loss is limited in this environment.

6.1 Introduction

In today high stand world, most large rivers deliver their load on broad continental shelves and contribute little to off-shelf sediment accumulation (Walsh and Nittrouer, 2003). Terrestrial organic matter (OM) delivery to the deep-sea is thus extremely limited (~5 % of the delivery to the coastal ocean, Meade, 1996). During sea-level low stands (i.e. the last glacial maximum) the reduction of the continental shelf width enables the connexion between river mouths and their canyon supporting the direct export of terrigenous sediments to the abyssal plains by turbidity flows. These depositional patterns are of interest to fully understand the carbon cycle because they tend to limit the oxygen exposure time of the particulate organic carbon (POC) in the water column and are effective at preserving terrestrial organic carbon (OC) (Hedges and Keil, 1995). The Congo River is one rare river system which is still connected to its canyon. Its estuary is deeply incised by a submarine canyon (~30 km) which maintains a constant connection between the African continent and the deep Atlantic Equatorial Ocean (Heezen et al., 1964; Figure 6-1 a and c). Turbidity currents are frequently generated in the canyon and enable the rapid export of sediments along the meandering active channel downslope to the distal recent lobe complex located ~ 800 km from the African coast at ~ 5000 m depth (Figure 6-1; Babonneau et al., 2002, 2010; Savoye et al., 2000, 2009). Under these singular depositional conditions, the terminal lobe complex of the Congo deep-sea fan could plays a significant role as the main actual depocenter for the biogenic POC delivered by the Congo River (Stetten et al., 2015). A rough estimate showed that as much as 30 % of the POC from the Congo estuary could reach the lobe complex (Rabouille et al., 2009).

The distribution and the composition of the particulate organic matter (POM) in recent and late sediments located on the Congo deep-sea fan has been studied using bulk and molecular geochemical approaches (Müller et al., 1994; Holmes et al., 1996; Holtvoeth et al., 2003; Hopmans et al., 2004; Schefuss et al., 2004; Treignier et al., 2006; Cooke et al., 2008; Weijers et al., 2009; Baudin et al., 2010), but the lobe complex area has been somewhat neglected. One objective of the French ANR-Congolobe, thus aims at understanding the relations between these inputs and the preservation and recycling of the OM in the sediments in link to

the particular sedimentological context and the presence of specific benthic communities. In a recent study, we focused on this area and investigated the distribution and bulk geochemical characteristics of the POM in different sites of the lobe complex (Stetten et al., 2015). The last inputs from the Congo River are recent (posterior to 1963) and homogeneously distributed in the silty-clay sediment fraction of the recent lobe complex. These inputs contribute to about 70 % of the POM in the lobe complex sediments whereas the remaining 30 % are derived from highly degraded marine POM. During its rapid transfer along the active channel, the POM undergoes little diagenetic modifications and is diluted with surrounding sediments containing marine OM of different ages (Stetten et al., 2015; Figure 6-1c). The suspended OM delivered by the Congo River is mainly composed of strongly leached soil OM and in a lesser extent of well-preserved plant detritus (Spencer et al., 2012). Terrestrial OM is regarded as being relatively refractory owing to the composition of terrestrial plants (rich in lignocellulosic polymers), the formation of complex geomacromolecules during humification and its strong association to mineral matrix (Hedges and Oades, 1997). As a consequence, the terrestrial OM transferred by the turbiditic currents to the terminal lobe complex of the deep-sea fan is expected to have a high potential for preservation.

Considering that the POM reaching the lobe complex originates from several terrestrial and marine sources which certainly differ by their age, their degree of lability, the combination of several classes of biomarkers can provide more precise insights into the origins of the POM and its diagenetic evolution (Wakeham and Canuel, 2006, Zonneveld et al., 2010, Bianchi and Canuel, 2011a, Pruski et al., 2015). This work completes our previous geochemical investigation made on the lobe complex sediments by using fatty acids and the branched vs. isoprenoid tetraether (BIT) index. We focus on the same sites sampled during the Congolobe cruise to provide new information concerning the origin and the fate of the POM in this unique system.

6.2 Study area

6.2.1 The Congo River

The Congo River is the second largest river in the world in terms of water discharge (around 41,000 m^3/s) and watershed area (3.7 10^6 km^2) (Mouzeo, 1986 ; Prahl et al., 1994 ; Laraque et al., 2013). Its annual sediment load ranges from 29 × 10^6 to 55 × 10^6 t (Wetzel, 1993, Laraque et al., 2009) which only ranks it at the twelfth world position in term of particulate discharge. However, the Congo River is characterised by a high POC to suspended solids ratio compared to other major rivers exhibiting higher suspended sediment loads (Coynel et al., 2005). As the 2nd largest exporter of terrestrial OC after the Amazon, the Congo River delivers to the equatorial Atlantic Ocean 14.4 Tg of OC per year among which 2 Tg are POC (Richey et al., 1980; Coynel et al., 2005). About 450 km upstream of its estuary, the Congo River broadens out to form the Malebo pool (Kinshasa/Brazzaville - Figure 6-1a) where its flow considerably lessens.

Because the POM shows little geochemical evolution between this site and the river mouth (Figure 6-1a and c), the Malebo Pool is considered as a reference site to study the characteristics of the OM delivered by the Congo River to the ocean (Spencer et al., 2012). A suite of geochemical and biomarker tools (C/N, $\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$, $\Delta^{14}C$ and lignin derived phenol) performed on dissolved OM (DOM), fine (FPOM<63µm) and coarse particulate OM (CPOM >63 µm) at the Malebo Pool revealed the OM composition of the different size particle fractions exported by the Congo River (Spencer et al., 2012). While FPOM (>80 % of the total suspended load) is derived from aged soils, CPOM and DOM are derived from well-preserved modern higher vascular plants dominated by a C_3 signature (Mariotti et al., 1991; Spencer et al., 2012, 2014). DOM and a part of FPOM are mainly exported through the thin surface freshwater and turbid plume (Eisma and van Bennekom., 1978; Cadée, 1984) where they are widely recycled by microbial processes and extensive photo-degradation (Cadée, 1984; Spencer et al., 2009; Figure 6-1c). The remaining POM is mainly exported in the canyon wherein it accumulates before its final export to the sea (Figure 6-1c). Wetland sediments from the Malebo Pool were collected along a transect across the Congo River

(Talbot et al., 2014; Figure 6-1). They consist in permanently submerged sediments (PS), floodplain sediments (FP) and bank sediments (BK) and will be considered in this study as potential terrestrial sources.

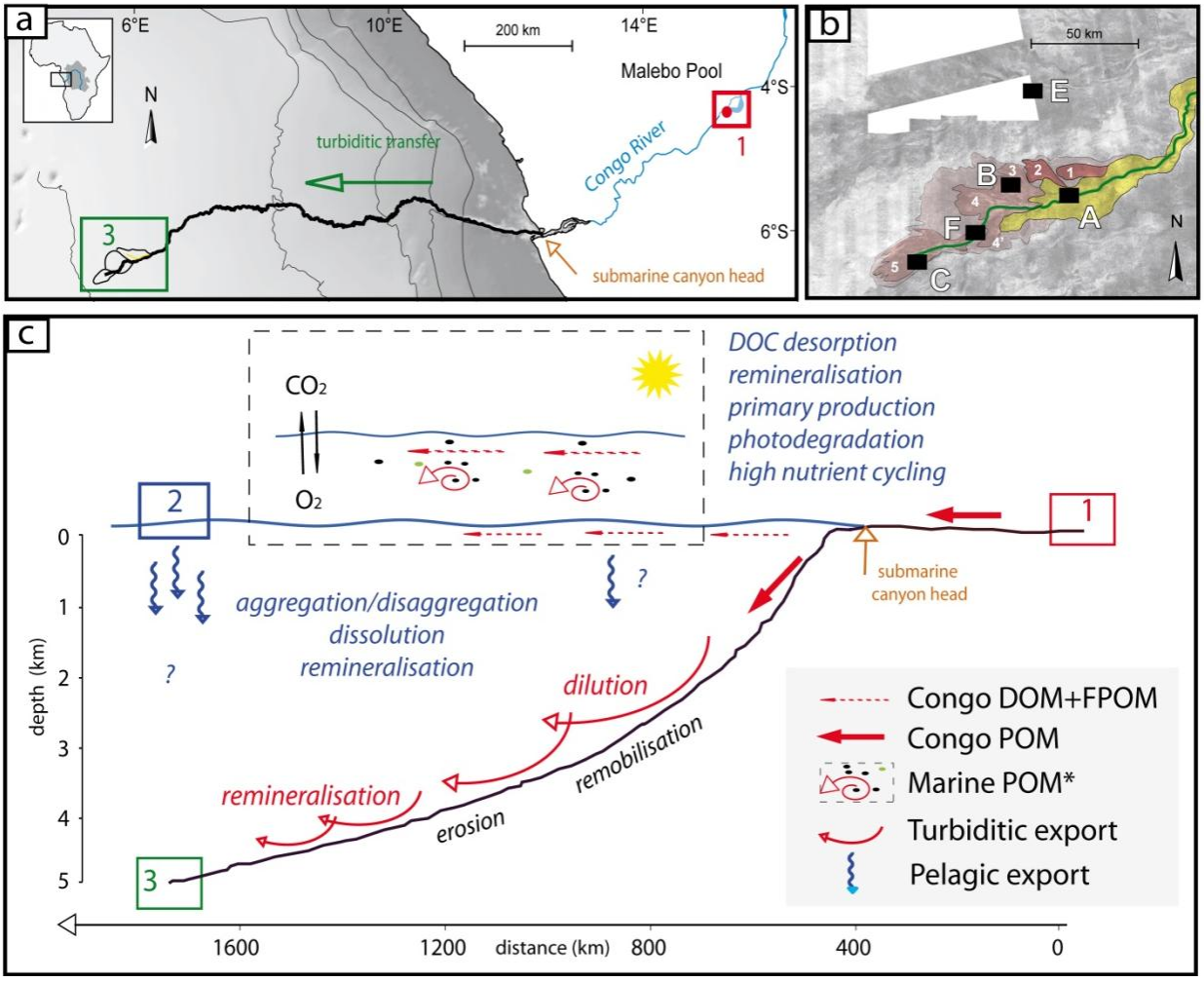


*Figure 6-1. (a) General map of the sampling locations where the Malebo Pool [1] constitutes the terrestrial reference according to Spencer et al. (2012). (b) General map of the lobe complex area [3] with location of the study sites: A, F, C and B are located on the "recent lobe complex"; E is located on the "abandoned lobe complex". (c) Conceptual scheme presenting the tree distinct locations considered in this study and the processes affecting POM during the turbiditic transfer from the Malebo Pool to the lobe complex (in red) and marine POM before and during the pelagic export (in blue). *Marine POM consists in a mixture of phytoplankton, heterotrophs, derived metabolites and exudates. The bathymetric profile has been reconstructed according to the study of Babonneau (2002) and illustrates the real distance covered by turbidites along the meandering active channel from the submarine canyon to the lobe area.*

6.2.2 Pelagic primary productivity in the Angola Basin

The Angola Basin is submitted to different oceanographic regimes influencing directly the marine primary productivity which ranges from 50 $gC/m^2/y$ to ~450 $gC/m^2/y$ for oligotrophic and eutrophic surface waters, respectively (Berger, 1989; Wenzhöfer and Glud. 2002). At the north of the Angola-Benguela Front (ABF), there is a large area which globally covers the surface of the Congo deep-sea fan. The ABF is influenced by strong coastal upwellings occurring on either side of the Congo River estuary (Schneider et al., 1994; Schefuss et al., 2004). These waters enriched in nitrates and phosphates mix with the river plume rich in silicates and are driven far from the coast (van Bennekom et al., 1978). The plume broadens as it spreads offshore and persists until 800 km from the coast (van Bennekom and Berger, 1984). Remains of freshwater plankton are observable in the Congo River plume and consists mainly of dead diatoms, green algae and unidentified cells (Cadée, 1978). The maximum of productivity is reached 150 to 250 km off the river mouth where autochthonous production is limited neither by the important nearshore turbidity nor by the low salinity. In this particular area, *in situ* primary production has been estimated to account for 200 $mgC/m^2/d$ (Cadée, 1984) with the prevalence of small flagellates at the north of the plume and the predominance of diatoms (particularly *Chaetoceros spp.*) within the plume. A rough estimation indicates that diatoms in the plume contribute for 40 to 60 % of the total productivity (van Bennekom and Berger, 1984).

6.2.3 The Congo deep sea fan and the distal lobe complex

The Congo deep-sea fan is located in the Congo-Angola margin in the southern Atlantic Ocean, and is one of the largest submarine fans in the world. Its formation dates from the Oligocene and it is still active today (Savoye et al., 2000). It extends nearly 1000 km offshore the African coast with an estimated area of 330 000 km^2 (Savoye et al., 2000). Stratigraphic correlations based on seismic profiles have revealed that 200 000 km^2 of the turbiditic system of the Congo would date from the Quaternary (Savoye et al., 2000). It is considered as one of the major deposition centre for the South Atlantic Ocean with 5.4×10^{13} t of carbon accumulated since 34 Ma (Baudin et al., 2010). The spatial distribution of the bulk and lipidic marine and terrestrial OM in surface sediments from the eastern South Atlantic is globally

concordant with the oceanic production regimes of the region (Schefuss et al., 2004). Lipids deriving from terrestrial vegetation (n-alkanes, alcohols and fatty acids from higher plant waxes) and microalgae are widely present in the sediments located at the north of the ABF, while archaea- and zooplankton-derived lipids are dominant at the south of the front (Schefuss et al., 2004). The provenance of the terrestrial lipids shifts from fluviatile inputs at the north to aeolian supplies at the south suggesting that the influence of winds on the export of terrestrial OC is certainly limited in the Congo deep-sea fan area. Sediments underlying the plume contain high proportion of higher plants whose amount decreases with the distance to the coast. These inputs are mainly deposited by pelagic sedimentation, a process highly different to turbiditic deposition. Turbidity currents from the Congo River mouth are funnelled in the meandering channel of which the real length is 1135 km (Figure 6-1; Babonneau et al., 2010).

We selected five sites in this study to investigate the spatial distribution and the evolution of OM in different geomorphological features of the lobe complex (Figure 6-1b) which covers a relatively small surface area (about 1 % of the total area of the Congo deep-sea fan: 3000 km^2). The sites A, F and C are located along the active channel. Site A is located at the entry of the lobe complex while site F is located 40 km downstream and site C is located at the termination of the active channel (Figure 6-1b). The channel-levee structure is more pronounced at site A than at sites F and C. Site B is located at the north of site A and is disconnected from the active channel but still receives material from the turbiditic current overflow during important turbiditic events (Dennielou, 2002; Bonnel, 2005). Short-lived radionuclide activities (^{137}Cs) measured in sediments at these four sites highlighted that these sediments have been deposited since the last century (Stetten et al., 2015). Site E is located in another lobe complex and is disconnected from the active system. The absence of caesium in sediments from this site and the dominant marine geochemical signature in the top ten centimetres demonstrate that it is older compare to the recent lobe complex. The precise age of this lobe complex is still a matter of debate, but it is believed to be abandoned and not having received sediment from turbidity current for ~10,000 years (Dennielou, 2002; Babonneau, 2002). We will refer to site E as the “northern lobe complex” and will consider this location as a temporal reference to understand the fate of the OM in the recent lobe complex (Stetten et al., 2015).

6.3 Material and methods

The 53 samples used in this study were collected from different locations that are presented in Figure 6-1c (box 1: 6 Malebo Pool sediment samples; box 2: Offshore surface waters POM and box 3: lobe complex sediments; Figure 6-1 and Table 6-1).

6.3.1 Sample selection

Lobe sediments and suspended POM were collected during the Congolobe field campaign in December 2011-January 2012. Short sediment cores were sampled using a multicorer MUC 8/100 (Oktopus GmbH) (Table 6-1) and were rapidly sliced into 11 layers (0-0.5 cm; 0.5-1 cm; 1-2 cm; 2-3 cm; 3-5 cm; 5-7 cm; 7-10 cm; 10-13 cm; 13-16; 16-19 cm; 19-22 cm). Layers were carefully homogenized, conditioned in Falcon tubes, and stored at -80 °C until their analysis. Suspended POM was recovered by filtration of sea water (10 L) on pre-combusted 0.7 µm glass fiber filters (45mm Whatman GF/F) and were stored at -80 °C. The six sediment samples from the Malebo Pool were sliced into 2 layers (0-5 cm; 5-15 cm). Sediments were freeze-dried for biomarker analysis.

6.3.2 Lipid biomarker analysis

6.3.2.1 GDGTs analysis and BITindex determination

GDGT extractions were performed on the surface and deeper sections of each core from the lobe complex (Table 6-1, 0-1cm layer obtained by pooling the 0-0.5 cm; 0.5-1 cm horizons and 19-22 cm layer) according to the protocol described in Coffinet et al. (2014). At least 1 g of freeze-dried sediment was extracted with dichloromethane: methanol (9: 1, v: v) (3×15min) using an Accelerated Solvent Extraction system (ASE 100-Dionex) under a temperature of 100 °C and a pressure of 100 bars. The extracts were separated into two fractions using a glass pipette column filled with activated alumina (Al_2O_3). The first fraction was eluted with 30 ml heptane: dichloromethane (DCM) (9:1, v:v) and the second one, containing the GDGTs, with 30 ml methanol: DCM (1:1, v:v). The latter fraction was rotary evaporated and

re-concentrated in 1ml of heptane and centrifuged using an Eppendorf Mini Spin centrifuge (1min, 7000 rpm). Analysis was done by high performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry (HPLC-ACPI-MS). HPLC-ACPI-MS analysis was performed with a Shimadzu LC-MS 2020. Briefly, the separation was done with a Prevail Cyano column (2.1 mm x 150 mm, 3 µm; Alltech, Deerfield, IL, USA) at 30 °C, using a mixture of hexane and isopropanol at 0.2 ml/min. During the elution, the proportion of hexane and isopropanol were modified by time steps, using the conditions described in Coffinet et al. (2015). Injection volume was 10 µl. Quantification of the GDGTs was performed by comparing the integrated signal of the respective compound with the signal of an internal standard (C46) synthesised, as described by Huguet et al. (2013).

The BITindex was calculated according to the equation proposed by Hopmans et al. (2004):

$$\mathrm{BIT_{index}} = \frac{([\mathrm{GDGT\ I}]+[\mathrm{GDGT\ II}]+[\mathrm{GDGT\ III}])}{([\mathrm{Crenarchaeol}]+[\mathrm{GDGT\ I}]+[\mathrm{GDGT\ II}]+[\mathrm{GDGT\ III}])}$$

The roman numbers refer to the branched GDGT structures presented in Hopmans et al. (2004). Triplicate injections of tree samples indicated that the analytical error for the BIT index was 0.01.

6.3.2.2 Fatty acid extraction and analysis

Fatty acid extractions were performed on the source samples, on each sediment layer of the cores COL-C-MTB-11 and COL-E-MTB-14, and on the surface, mid-layer and deeper horizons of the other cores (0-0.5 cm; 0.5-1 cm; 5-7 cm and 19-22 cm). Freeze-dried sediment samples (~1.5 g) and surface water filters were extracted using a “one step” procedure described in Bourgeois et al. (2011). Samples were placed in screw-capped tubes with 8 ml of a mixture of MeOH: H_2SO_4 (98 %): $CHCl_3$ (1.7: 0.3: 2, v: v: v) and an antioxidant (butylhydroxytoluene). An internal standard (C19:0 fatty acid) was added to the samples before extraction in order to correct for potential losses of material during the extraction and following steps. The tubes were heated to 90 °C for 90 minutes and during this step, lipids were extracted, free and bound fatty acids were released and simultaneously converted in fatty acid methyl esters (FAMEs). Then, the tubes were cooled and 2ml of ultrapure H_2O were

added before centrifugation (3000 rpm/5min) to retrieve the organic-$CHCl_3$ phase containing the FAMEs. The tubes which contain the sediment and the polar fraction were rinsed three times with a mixture of hexane: chloroform (4: 1, v: v). The total organic-$CHCl_3$ phase was finally rinsed with a solution of potassium carbonate (2%) prior to evaporation in a centrifugal vacuum concentrator (Savant Speed Vac system). FAMEs were dissolved in 50 µl of hexane prior to their analysis by Gas Chromatography and Mass Spectrometry (GC-MS; GC Varian 3900 coupled to a Saturn 2100T ion trap detector). FAMEs were separated on a silica capillary ZB wax column (30 m×0.25 mm ID, 0.25 µm thickness; Phenomenex) using helium at 1 ml/min. The elution began at 150 °C during 30 min, then the temperature increased at 180 °C during 15 min, then the temperature increased at 212 °C during 37 min and 260 °C is the temperature at the end of the elution. Injection volume was comprised between 1 and 3 µl. FAMEs were identified and quantified by comparison of retention times and mass spectra with commercial FAMES standards (Qualmix Fish Synthetic, Ladoran Fine Chemicals, INTERCHIM, France; Supelco 37, PUFA no. 1 and no. 3, SUPELCO France). Concentrations were determined by the treatment of calibration curves obtained from a series of dilutions of a quantitative standard (Supelco 37) supplemented with 4 FAMEs (C19:0, C26:0, C28:0 and C30:0). Repeatability of the analysis was determined by comparing relative standard deviations of 33 fatty acids in triplicate extractions performed on four different samples varied on average from 9.2 % to 15.5 % with a mean value of 13.4 %. Relative standard deviations for total fatty acid concentrations ranged from 3.2 % to 13 % with a mean value of 5.9%. Source assignment of individual fatty acid was based on literature, multivariate analysis, and compound-specific isotope analysis (CSIA).

6.3.3 Statistical analyses and data treatment

Relations between fatty acid contributions in the samples and the three distinct locations (box 1: Malebo Pool, box 2: offshore surface waters, box 3: lobe complex; Figure 6-1) were studied with a Partial Least Squares - Discriminant Analysis (PLS-DA) using the XLSTAT software (Addinsoft). This analysis has been applied to the complete fatty acid dataset (53 samples), i.e. their distinct locations, 28 different fatty acids and 5 distinct fatty acids groups

Table 6-1. Names, locations and number affiliation of selected samples (Figure 6-1) and list of proxies used in this study.

Location	N° affiliation (Fig. 6-1 c)		Cores or filters	Geological feature	Lat (°S)	Lon (°E)	water depth (m)	Geochemical data used in this study
Malebo Pool [a]	1		Permanently submerged (PS) Recently exposed (RE) Floodplain (FP)		-	-	-	Fatty acids [d]
Sea surface waters	2		COL-A-EDS		06° 27'.53	06° 01'.75	0	Fatty acids [d]
			COL-F-EDS		06° 34'.97	05° 41.75	0	
			COL-C-EDS		06° 40'.01	05° 28'.35	0	
			COL-B-EDS		06° 25'.42	05° 49'.82	0	
			COL-E-EDS		06° 05'.84	05°49'.36	0	
Actual lobe complex	A	3	COL-A-MTB-03	channel	06° 28'.21	06° 02'.22	4764	%OC [b] , C/N [b], $\delta^{13}C_{org}$ [b], OI [c] BIT index [d] Fatty acids [d], Dauwe index [d]
			COL-A-MTB-02	levee	06° 27'.60	06° 02'.08	4759	
	F		COL-F-MTB-05	levee	06° 34'.83	05° 41'.47	4864	
	C		COL-C-MTB-11	channel	06° 41'.95	05° 29'.33	4961	
			COL-C-MTB-06	levee	06° 40'.27	05° 28'.40	4951	
	B		COL-B-MTB-12	-	06° 25'.62	05° 49'.59	4823	
Northern lobe complex	E		COL-E-MTB-14	abandoned	06° 05'.89	05° 54'.48	4750	

[a] Malebo Pool sampling description in Talbot et al (2014); [b] bulk geochemical details in Stetten et al. (2015); [c] Oxygen Index values in Baudin et al. (in prep.); [d] This study.

(saturated fatty acids =SAFAs), very long chain fatty acids = VLC-FAs, mono-unsaturated fatty acids = MUFAs, poly-unsaturated fatty acids = PUFAs and bacterial fatty acids = BAFAs). The analysis discriminates locations (considered as dependent variables Y) according to their fatty acid composition (considered as independent variables X) and could evidence fatty acids that are specific of a source (marine or terrestrial). This linear classification method provides a model which maximises the separation between the three different locations on the basis of fatty acid contributions solely and allows investigating correlations between the different fatty acids and the different locations. This approach is useful when the number of individual (samples) is limited in comparison to the number of variables (fatty acids) and is used when discrimination is the main goal of the multivariate analysis and when there are many correlations within the explanatory variables like in the present dataset (Wold et al., 2001; Barker and Rayens., 2003; Ballabio and Consonni., 2013).

The other statistical treatments were performed using the R software (3.1.2) with the package Rcmdr - Factominer (Husson et al., 2009). Due to the non-normal distribution of most of the variables, non-parametric statistical analyses were used to examine relationships between variables, including the Wilcoxon signed-rank paired test statistical test and the non-parametric test of Spearman (ρ). In both cases, p-values below 0.05 were considered statistically significant. A principal component analysis (PCA) has been realized on a matrix combining 35 sediment samples from the lobe complex and 11 quantitative variables (Table 6-1). They consist in depth (cm), C/N, OC (%), BIT index, $\delta^{13}C_{org}$ (‰), oxygen index (OI in mg CO_2/g_{OC}, determined by Rock Eval analysis; Baudin et al., in prep. See the supp. Dataset in appendix), total fatty acid concentrations (Tot in $\mu g/g_{DW}$), VLC-FAs (%), BAFAs (%), unsaturated index (UI), and the Dauwe index (DI) based on total hydrolyzable amino acid analysis (Pruski, unpublished). The main goal of this exploratory approach is to obtain a simple visualization of the dominant geochemical factors which are involved in the discrimination of the samples. The quantitative variables used for this analysis are different proxies of the OM quantity and quality. The OI gives an overview of the elemental oxygen composition of the bulk OM and provides information about the oxidation state of the OM. The UI is calculated by summing the proportion of each individual fatty acid multiplied by their corresponding number of unsaturation. Thus, it reflects the degree of unsaturation of the fatty acid pool and decrease as the OM is degraded (the higher is the UI the less degraded is

the OM). The DI is also directly related to the diagenetic alteration of the OM: low DI (-2.2) are indicative of highly degraded OM while fresh organic material has high DI values (+1.5) (Dauwe and Middelburg, 1998). Data were standardized (centered and reduced, Legendre and Legendre, 2012). Finally, a Hierarchical Cluster Analysis (HCA) using Ward's agglomerative method and an Euclidean distance was performed on the 5 first components of the PCA in order to determine clusters of samples that present similar geochemical characteristics along the cores and within the different areas of the lobe complex. The first five components were conserved because they explain almost 95% of the inertia of the dataset. The retained number of clusters is based on the observation of the inertia gain diagram which showed 5 different classes with distinctive variance. The robustness of this analysis was tested by carrying out five other PCA analyses on the same dataset after random removal of some variables. The initial dataset used for the PCA analysis is provided as supplementary material together with its Spearman correlation matrix (Appendix; Table 6-5; Table 6-6).

6.4 Results

6.4.1 BIT index

BIT index values range between 0.75 and 0.84 for sediments of the recent lobe complex and for the deep sediments at site E (Table 6-2). BIT index values tended to be lower in surface sediments than in deeper ones. A singular lower value of 0.48 was obtained for the surface sediment of the abandoned site E (Table 6-2).

Table 6-2. BIT index values calculated for lobe complex sediments.

samples	BIT index	
Horizon core	0-1	19-22
COL-A-MTB-03	0.75	0.84
COL-A-MTB-02	0.76	0.84
COL-F-MTB-05	0.76	0.83
COL-C-MTB-11	0.83	0.84
COL-C-MTB-06	0.81	0.84
COL-B-MTB-12	0.78	0.82
COL-E-MTB-14	0.48	0.76

6.4.2 Fatty acid composition and concentrations in sediment cores from the lobe complex

Fatty acid composition and total concentrations are presented in Table 3. Fatty acid concentrations are generally higher in sediments from the recent lobe complex (sites A, F, C and B) than in those from the northern lobe complex E (95.5 to 210.6 and 36.8 to 93.1 µg/g DW, respectively; Table 6-3). SAFAs are the most abundant fatty acids in sediments (60.7 % to 84.5 %) and are dominated by the unspecific C16:0 (13.9 % to 27.4 %) and VLC-FAs (13.9 % in the surface layer of COL-E-MTB-14 to 40.9 % in the mid-layer of COL-B-MTB-12) with a strong predominance of C24:0 (5.2 % to 26.8 %). BAFAs are present in all sediment samples (11.7 % to 25.6 %) with a high tendency for lower contributions in deeper horizons. 3-OH-C14 and isoC15:0 are the most abundant bacterial fatty acids and are more abundant in the surface sediments (Table 6-3). MUFAs contribution ranged from 1.2 % for the abandoned site E (COL-E-MTB-14, surface layer) to 13.7 % for the channel of site C (COL-C-MTB-11, mid layer). They are dominated by C16:1ω7, C18:1ω9cis and C18:1ω7 while C20:1ω9 is present in very low amount (< 0.4 %). There is a trend for lower contributions of MUFAs in surface layers for all cores except the core from the channel of site A (COL-A-MTB-03). Contributions of PUFAs are consistently low in the sediments (0 to 1.9 %) with a small enrichment of surface sediments from the channel of site A (PUFAs contribution reaches 2.7 %, COL-A-MTB-03) located at the entry of the lobe complex. C20:5ω3 and C22:6ω3 are the predominant PUFAs in these surface sediments and this trend is illustrated by a high UI value of 23.2. The C18:2ω6cis is present in lower amount in these surface sediments and is still detectable in surface sediments of site C. Mid and deep layers of each core from the recent lobe complex are also characterized by the presence of the C18:2ω6cis. Sediments from site E are depleted in PUFAs as shown by the very low UI (1.2 to 3.1) and the C18:2ω6cis is present in the deeper horizon of the core. In contrast, at the other sites the UI values range between 2.3 and 20.0 and never exceed 10.9 in surface layers (Table 6-3).

Table 6-3. Individual proportion of selected FA (%) and total fatty acids concentrations measured in lobe sediments, in sediments from the Malebo Pool ($\mu g.g_{DW}^{-1}$) and in sea surface water ($\mu g.L^{-1}$). For source discrimination and the PLS DA analysis all the FAs presented here have been taking into account. . They represent at least 93.4% of the total FAs composition of the samples.

site	Malebo Pool- Kinshasa						A							F				C							B				E			
sample/core	PS	PS	RE	RE	FP	FP	EDS	CoL A MTB 2			CoL A MTB 3			EDS	CoL F MTB5			EDS	CoL C MTB 11			CoL C MTB6			EDS	CoL B MTB12			EDS	CoL E MTB 14		
section	0-5	10-20	0-5	10-20	0-5	10-20	SW	0-1	5-7	19-22	0-1	5-7	19-22	SW	0-1	5-7	19-22	SW	0-1	5-7	19-22	0-1	5-7	19-22	SW	0-1	5-7	19-22	SW	0-1	5-7	19-22
C14:0	3.1	3.3	3.7	3.6	3.1	3.3	5.5	5.8	3.9	3.8	5.5	4.1	3.7	13.9	5.5	5.3	4.8	12.5	5.9	5.4	4.4	5.9	4.3	5.7	16.2	6.2	3.7	5.1	14.0	10.7	8.4	4.8
C16:0	16.3	17.5	16.7	16.6	19.3	19.1	17.7	16.7	14.9	16.1	15.9	17.9	15.3	25.5	15.9	18.7	17.7	27.0	18.3	23.1	19.7	17.4	16.2	19.9	24.1	18.4	13.9	19.3	26.4	27.4	18.3	16.4
C18:0	6.9	6.7	6.3	6.0	6.1	5.8	22.4	5.6	4.4	5.6	5.2	5.8	5.2	24.8	5.4	6.7	6.0	18.8	6.7	5.9	5.2	7.0	5.5	6.9	20.2	6.1	4.7	7.1	14.2	7.8	6.9	7.1
C20:0	7.2	7.7	5.3	5.4	4.1	4.5	0.7	3.7	3.8	4.7	3.4	4.4	3.9	1.3	3.9	4.8	4.3	0.8	4.8	3.7	3.6	4.3	4.0	4.8	1.2	4.4	3.9	5.9	1.3	3.2	3.6	4.8
C21:0	0.6	0.7	0.7	0.6	0.5	0.5	0.2	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.0	0.7	0.7	0.5	0.0	0.7	0.5	0.6	0.7	0.6	0.7	0.0	0.8	0.6	0.7	0.1	0.7	1.0	0.6
C22:0	5.9	5.8	5.6	5.2	4.6	4.8	0.3	5.9	4.9	8.1	5.2	7.2	6.9	0.7	6.5	7.6	7.1	0.5	7.4	5.0	5.1	6.5	6.5	6.9	0.6	7.2	6.1	7.5	0.9	5.0	5.7	9.3
C23:0	1.8	1.6	1.8	1.7	1.1	1.2	0.1	1.4	1.5	1.6	1.2	1.5	1.5	0.0	1.6	1.8	1.5	0.0	1.7	1.1	1.3	1.6	1.6	1.7	0.0	1.8	1.4	1.5	0.2	1.1	1.8	1.9
C24:0	10.4	9.2	9.2	8.0	6.5	6.6	0.2	9.2	7.8	15.4	8.3	12.0	12.8	0.6	10.6	11.4	12.3	0.5	10.4	5.2	11.9	9.4	11.8	11.5	0.4	10.9	26.8	11.1	1.4	5.7	8.3	13.4
C26:0	7.9	7.1	6.5	5.8	4.2	4.0	0.0	7.8	21.2	10.2	7.0	8.3	9.5	0.0	9.4	6.2	9.9	0.0	7.2	4.1	5.7	6.6	8.5	7.7	0.0	8.3	6.9	6.8	0.0	4.9	7.8	11.5
C28:0	5.4	2.9	3.6	3.4	3.1	3.3	0.0	7.6	2.9	6.3	7.0	5.8	7.3	0.0	9.3	6.4	7.0	0.0	5.2	3.6	4.9	5.8	6.7	4.1	0.0	6.4	4.3	4.4	0.0	2.4	6.6	9.4
C30:0	5.2	5.3	3.0	3.4	3.6	2.5	0.0	6.5	7.5	3.7	5.9	6.1	8.7	0.0	8.3	5.3	5.7	0.0	3.7	3.1	4.1	3.7	5.7	4.3	0.0	4.0	2.9	2.9	0.0	0.9	6.8	5.2
∑ VLCFAs (%)	**28.9**	**24.4**	**22.3**	**20.5**	**17.4**	**16.4**	**0.2**	**31.2**	**39.4**	**35.5**	**28.2**	**32.3**	**38.4**	**0.6**	**37.7**	**29.3**	**34.9**	**0.5**	**26.5**	**15.9**	**26.6**	**25.5**	**32.7**	**27.7**	**0.4**	**29.6**	**40.9**	**25.2**	**1.4**	**13.9**	**29.6**	**39.5**
∑ SAFAs (%)	**70.7**	**67.8**	**62.3**	**59.6**	**56.3**	**55.6**	**47.1**	**70.8**	**73.3**	**76.1**	**65.2**	**73.8**	**75.5**	**66.7**	**77.0**	**74.8**	**76.9**	**60.2**	**72.2**	**60.7**	**66.5**	**68.9**	**71.5**	**74.4**	**62.7**	**74.5**	**75.3**	**72.4**	**58.6**	**69.8**	**75.3**	**84.5**
C16:1w7	2.3	2.4	2.0	1.8	2.7	2.8	2.3	2.5	2.1	2.1	3.8	3.1	2.6	6.5	1.2	3.3	2.2	6.1	1.5	4.3	3.4	1.8	3.3	3.1	8.1	1.2	2.5	2.7	6.3	1.1	1.4	0.8
C18:1w9 cis	5.3	6.6	5.8	6.4	9.8	8.4	8.9	1.1	2.7	3.6	2.8	2.9	2.8	5.2	0.6	1.6	2.5	6.9	1.1	4.2	3.4	1.2	2.5	1.5	4.9	0.5	2.8	3.1	9.0	0.1	0.0	1.5
C18:1w7	1.9	1.9	1.8	1.4	2.5	3.0	0.9	2.0	3.4	2.5	3.7	3.7	2.7	2.0	0.5	2.8	2.2	1.9	1.2	5.0	4.0	1.6	3.8	2.2	2.4	0.5	2.6	2.3	2.5	0.0	0.0	0.5
C20:1w9	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0	0.3	0.4	0.2	0.1	0.4	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.4	0.2	0.0	0.0	0.4	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
∑ MUFA (%)	**9.5**	**10.9**	**9.6**	**9.6**	**15.2**	**14.4**	**12.2**	**5.6**	**8.6**	**8.6**	**10.4**	**9.7**	**8.5**	**13.7**	**2.3**	**7.9**	**7.1**	**14.9**	**3.7**	**13.7**	**10.9**	**4.6**	**10.0**	**7.0**	**15.3**	**2.3**	**8.2**	**8.4**	**17.9**	**1.2**	**1.4**	**2.8**
C18:2w6 cis	0.5	1.7	0.7	0.3	8.1	6.5	1.2	0.1	0.6	0.8	0.3	0.5	0.5	2.1	0.0	0.2	0.4	1.5	0.1	1.0	0.8	0.1	0.5	0.2	2.0	0.0	0.6	0.5	3.3	0.0	0.0	0.2
C20:4w6	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	2.5	0.2	0.2	0.2	0.6	0.2	0.2	0.3	0.0	0.2	0.1	0.4	0.0	0.4	0.3	0.1	0.3	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0
C20:5w3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.4	0.5	0.2	0.9	0.6	0.4	2.1	0.0	0.2	0.2	3.3	0.1	0.6	0.4	0.3	0.5	0.2	2.3	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0	0.0	0.0
C22:6w3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	21.8	0.4	0.0	0.0	0.9	0.0	0.0	4.7	0.0	0.0	0.0	10.5	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	6.4	0.0	0.5	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0
∑ PUFAs (%)	**0.7**	**1.8**	**0.9**	**0.5**	**8.4**	**6.9**	**30.5**	**1.1**	**1.3**	**1.2**	**2.7**	**1.4**	**1.1**	**9.2**	**0.0**	**0.6**	**0.7**	**15.7**	**0.2**	**1.9**	**1.6**	**0.7**	**1.3**	**0.4**	**10.9**	**0.0**	**1.3**	**0.5**	**13.1**	**0.0**	**0.0**	**0.2**
C15:0	1.5	1.5	1.8	2.2	1.8	1.9	2.5	1.6	1.1	1.0	1.5	1.2	1.0	1.3	1.5	1.3	1.1	1.4	1.6	1.5	1.3	1.7	1.1	1.6	1.3	1.7	1.0	1.4	2.4	2.5	2.0	1.1
C17:0	1.2	1.3	1.4	1.5	1.4	1.4	1.3	1.4	1.1	1.0	1.3	1.1	1.0	1.1	1.5	1.2	1.0	1.0	1.5	1.5	1.3	2.4	1.1	1.4	0.9	1.4	1.0	1.3	1.4	2.7	1.7	1.1
3-OH-C12	0.3	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5	0.0	0.9	0.6	0.6	0.9	0.3	0.5	0.0	1.0	0.4	0.3	0.0	1.2	0.8	0.8	1.2	0.6	0.3	0.0	1.1	0.6	0.4	0.0	0.4	0.0	0.0
3-OH-C14	2.4	2.6	2.6	2.4	2.5	2.8	0.0	5.5	3.3	3.1	5.0	1.9	3.5	1.4	5.0	1.9	2.3	0.9	6.4	5.2	4.5	6.2	3.9	1.4	2.4	5.8	2.7	3.2	1.5	5.8	6.3	4.0
iso C14:0	1.0	1.0	1.4	1.6	1.1	1.2	0.0	1.1	1.0	0.8	1.2	1.0	0.9	0.0	0.9	1.1	1.1	0.0	1.2	1.6	1.5	1.1	1.0	1.4	0.0	1.0	0.8	1.3	0.0	1.2	1.5	0.9
i C15:0	4.7	4.9	7.8	9.1	5.3	5.9	0.0	4.3	3.3	2.6	4.1	3.3	2.7	0.0	3.5	3.3	3.0	0.0	4.1	4.6	4.0	3.9	3.3	4.4	0.0	4.0	2.6	3.1	0.0	4.8	3.7	2.0
ai C15:0	1.4	1.3	2.1	2.4	1.7	2.0	0.0	2.1	1.7	0.6	2.0	1.7	1.4	0.0	2.0	2.0	1.6	0.0	1.8	2.3	2.0	1.9	1.6	2.1	0.0	2.3	2.1	2.5	0.0	4.4	3.5	1.0
i C16:0	2.2	2.3	3.1	3.5	2.3	2.5	0.0	1.8	1.3	1.2	1.7	1.3	1.1	0.0	1.6	1.4	1.2	0.0	1.7	1.7	1.5	1.8	1.3	1.7	0.0	1.8	1.1	1.4	0.0	2.6	1.4	1.1
i C17:0	1.9	1.9	3.2	3.7	2.0	2.3	0.0	1.7	1.3	1.1	1.6	1.3	1.0	0.0	1.5	1.5	1.3	0.0	1.7	1.8	1.6	1.8	1.3	1.9	0.0	1.7	1.1	1.4	0.0	1.2	0.8	0.4
∑ BAFAs (%)	**16.8**	**17.3**	**23.9**	**26.9**	**18.4**	**20.5**	**3.8**	**20.3**	**14.6**	**12.0**	**19.5**	**13.1**	**13.1**	**3.8**	**18.3**	**14.3**	**13.0**	**3.3**	**21.3**	**20.9**	**18.5**	**22.0**	**15.2**	**16.1**	**4.6**	**20.8**	**13.1**	**16.1**	**5.3**	**25.6**	**20.9**	**11.7**
Tot FAs (µg/g DW)	93.8	79.2	192.0	217.8	100.0	143.9		133.6	173.3	115.3	140.5	128.3	149.4		130.0	116.9	137.3		133.3	191.2	210.6	130.7	143.3	126.7		105.7	168.3	95.5		47.1	36.8	93.1
Tot FAs (µg/L EDS)							94.2							11.5				8.2							7.8				9.6			
UI	11.2	14.7	12.0	11.3	32.7	29.4	201.3	10.9	14.1	12.9	23.2	15.0	12.7	69.8	2.5	10.0	9.2	113.8	4.5	20.0	15.9	7.9	15.5	8.5	86.0	2.3	14.5	9.9	91.9	1.2	1.4	3.1
%CONTRIBUTION	97.7	97.8	96.6	96.6	98.3	97.5	93.6	97.8	97.9	97.9	97.8	98.1	98.2	93.4	97.6	97.6	97.8	94.1	97.3	97.2	97.5	96.2	98.0	97.8	93.5	97.7	97.8	97.4	94.8	96.6	97.6	99.2

6.4.3 Fatty acid composition and concentrations in the end-member samples

At the Malebo Pool, fatty acid concentrations range between 79.22 µg/gDW for the permanently submerged (PS in Table 6-3) sediments and 217.77 µg/gDW for the recently exposed sediments (RE in Table 6-3). These values are in the same order of magnitude than those obtained for lobe sediments, but after normalization to the organic carbon content, terrestrial sediments appear enriched in fatty acids by a two-fold factor in comparison to lobe sediments (Figure 6-2). Fatty acid composition is very similar to those of lobe sediments (SAFAs: 55.7 % to 0.7 %, VLC-FAs: 16.4 % to 28.9 %, MUFAs: 9.6 % to 15.2 %, PUFAs: 0.5 % to 8.4 %, BAFAs: 16.8 % to 26.9 %). The MUFA C18:1ω9cis and the PUFA C18:2ω6cis are abundant in sediments particularly in surface sediments of the flood plain with contribution reaching 9.8 % and 8.1 % respectively for the two fatty acids (Table 6-4). Concentrations in suspended POM range from 7.76 µg/L at site B to 94.21 µg/L at site A. The surface water at site A stands out from the other sites with a fatty acid total concentration an order of magnitude higher than those of the other water samples (Table 6-4).

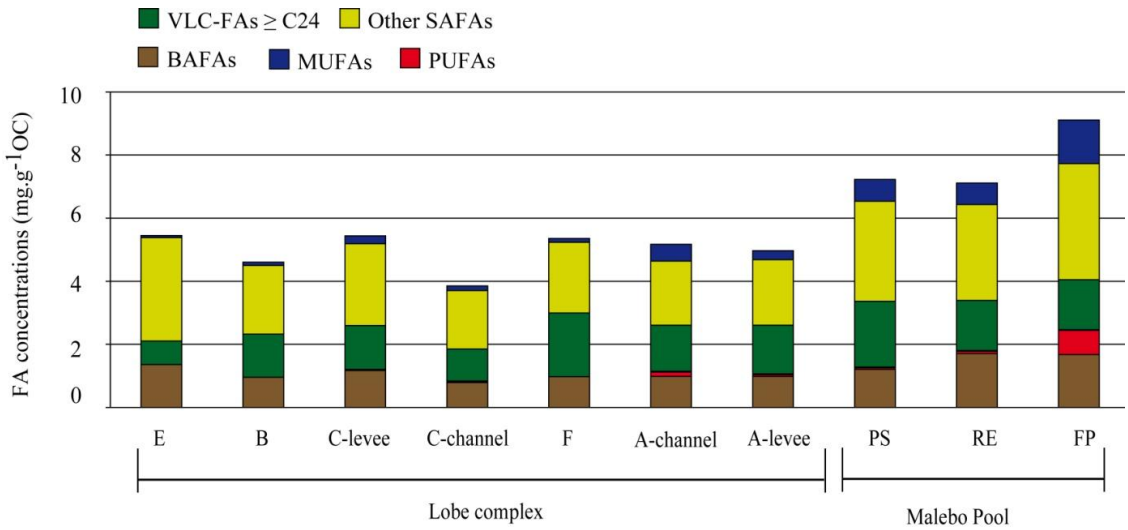


Figure 6-2. Fatty acid yield and composition (mg.g^{-1}OC) for surface sediments from the lobe complex and from the Malebo Pool.

All the sites are characterized by a dominant contribution of SAFAs (47.1 % to 66.7 %), in a lesser extent of MUFAs (12.2 % to17.9 %), PUFAs (9.2 % to 30.5 %), and BAFAs (3.3 % to 5.3 %). At site A, the high contribution of PUFA (32.4 %) is mainly explained by the abundance of C22:6w3 (21.8 %).

6.4.4 Partial Least Squares - Discriminant Analysis of the fatty acid dataset

A five component model explaining 95 % of the "location" variance (RY^2=0.95) was obtained with the PLS-DA (Figure 6-3). Elevated Q^2 (0.91) and RX^2 (0.8) indicated that the dataset used is well fitted by the model and that the fatty acid representation by the model is good. The first component (t1) explains 45.8 % of the variance and discriminates significantly the location "sea surface water" (loading= 0.95) and "lobe sediments" (loading= -0.69). The second component (t2) explains a further 35.9 % of the variance and separates the location "Malebo Pool" (loading= -0.87) from the other locations. The Variable Importance for Projection (VIP) (Wold et al., 2001), which summarises the influence of each quantitative variable into the model is superior to 1 for nearly all fatty acids (at the exception of C17:0, C20:1ω9 and C18:1w7 in blue on Figure 6-3a) and highlights that all these fatty acids are robust discriminating variables in the model. Even if Malebo Pool and lobe sediments are not well discriminated from each other because of the strong similarity of their fatty acid composition (Figure 6-3), the permanently submerged sediments display the highest similarity to samples from the lobe complex.

6.4.5 Exploratory analysis of the relationships between sediment layers and selected proxies of quality and quantity: confrontation between processes and sites

The first two principal components (PC) of the PCA explain 78.15 % of the total inertia of the dataset; PC1 accounting for 58.19 % and PC2 accounting for 19.96 % (Figure 6-4). PC1 is essentially explained by a group of variables with positive loadings (BIT index, DI, OC, Tot FAs, UI) accounting for 14.4 %, 13.5 %, 13.7 %, 11.3 %, 8.1 % respectively of the

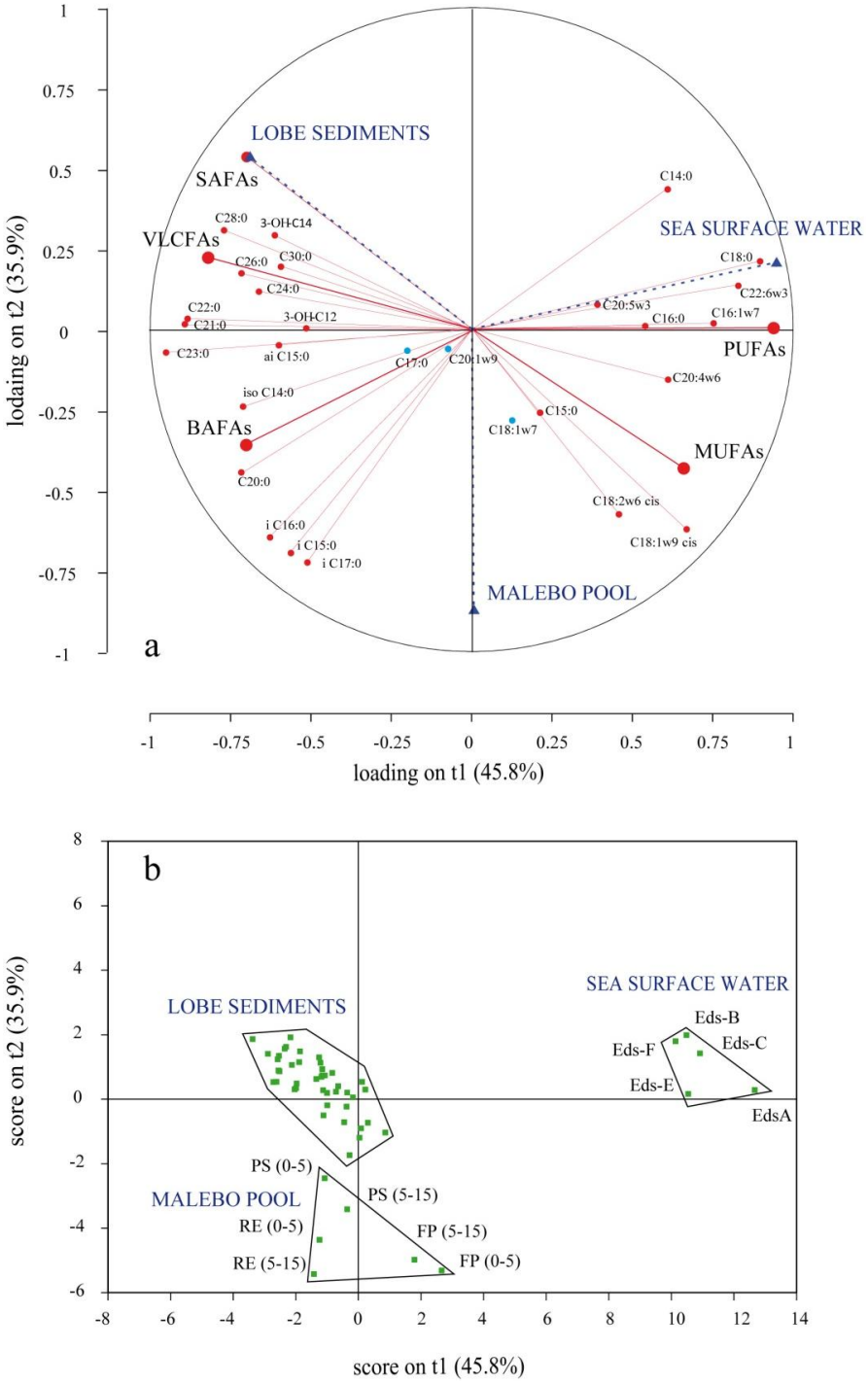


Figure 6-3. PLS-DA result plots. (a) Correlation circle and variable projection (X: FAs contributions and Y: locations) on the two first components of the model. Fatty acids in blue have VIP < 1, Fatty acids in red have VIP >1. VIP > 1 means that they are good discriminant variables in the analysis. (b) Samples projection plot on the two first components of the model.

construction of this axis and by two variables with negative loadings ($\delta^{13}C_{org}$ and OI) contributing to this axis for 14.7 % and 6.6 % respectively. On PC1, sediments from the core collected at site E (COL-E-MTB-14, 0 to 16 cm) and most of the surface sediments (except the two surface samples from the channel at site A and C, COL-A-MTB-03 and COL-C-MTB-11) have negative scores and were thus associated to higher $\delta^{13}C_{org}$ and OI values. These samples are opposed to the mid and deeper sediments (plus the two remaining surface samples) that are associated to higher BIT index, C/N, DI, OI, OC, Tot FAs and UI. While most of these variables are well projected on the first factorial plane (high square cosines, see supplementary data), OI have a lower "cos^2" and will thus be interpreted with caution. PC2 is mainly explained by two variables: BAFAs with a positive loading contributes to the axis construction for 27.3 % while VLC-FAs with a negative loading contributes to the axis construction for 36.7 %. Surface samples of the core collected at site E (COL-E-MTB-14, 0 to 5 cm), surface samples of the cores from the levee at sites A and C and from the channel at site A, (COL-C-MTB-06, COL-A-MTB-02, COL-A-MTB-03, 0 to 1 cm) and all samples of the core from the channel at site C (COL-C-MTB-11) have positive scores while the other samples display negative scores. The hierarchical cluster analysis highlights 5 clusters that are significantly linked to the 11 variables. These clusters will be considered in the discussion.

6.5 Discussion

6.5.1 Inputs of fatty acids to the Congo deep-sea fan

Fluxes of fatty acids from the surficial ocean to the abyssal plains are usually limited due to the efficient degradation of this labile fraction during the settling of the euphotic primary production (Wakeham et al., 1997). Hence, most deep-sea sediments are impoverished in fatty acids. Sediments from the Congo deep-sea fan exhibit fatty acid concentrations an order of magnitude higher than the standard background values measured in different abyssal plains of the Atlantic Ocean (between 0.02 to 0.92 mg/gOC; Van Vleet and Quinn, 1979; Santos et al., 1994). Once normalized to the OC content, fatty acid yields are fairly constant in the lobe complex (between 3.8 mg/gOC and 5.4 mg/gOC, Figure 6-2) and show that turbiditic inputs of fatty acids are high for the deep-sea. This trend is consistent with previous results reported

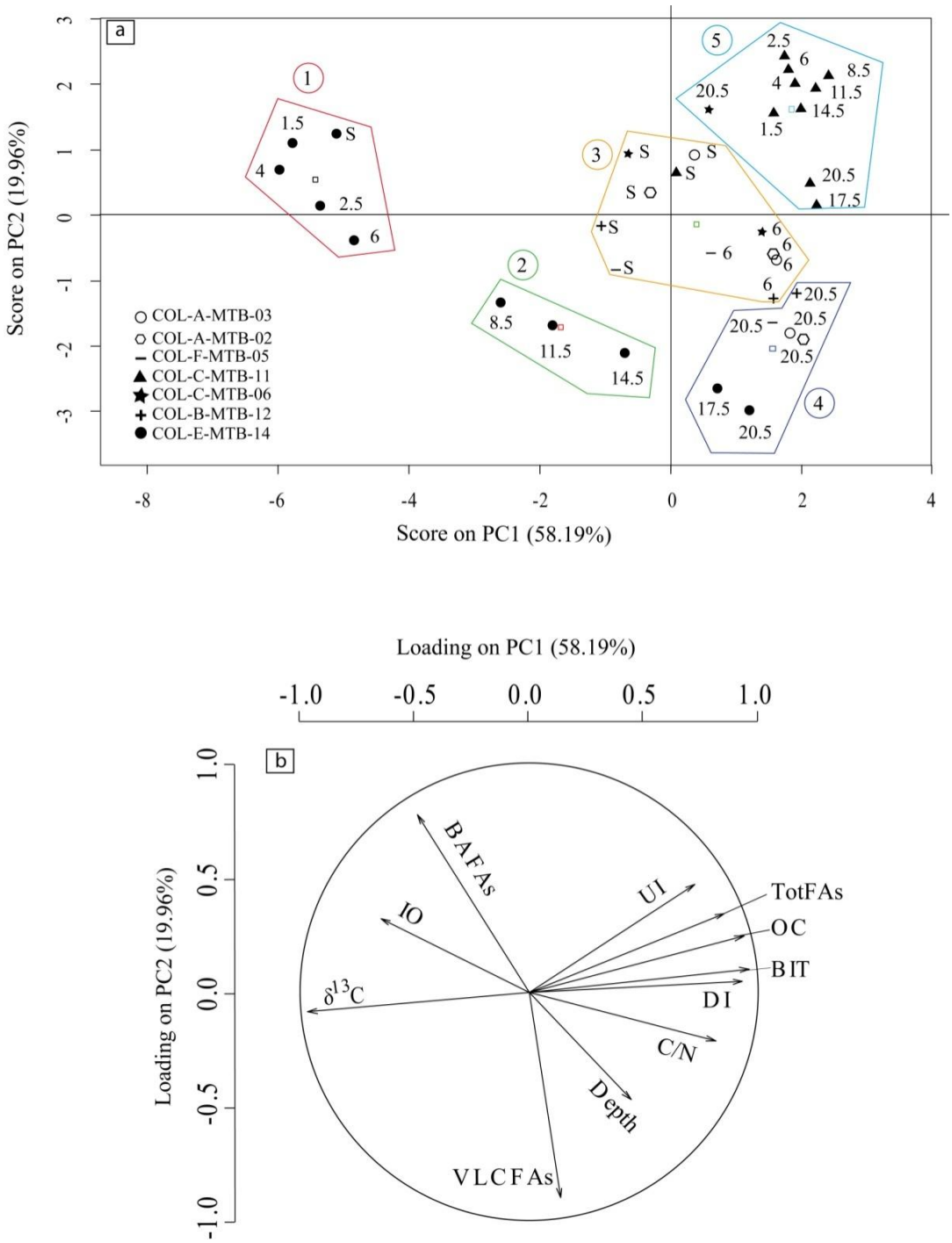


Figure 6-4. PCA-CAH results: (a) score plot (samples) and (b) loading plot (quantitative variables) for the two first components of the analysis (78.15% of the total inertia of the dataset). The grouping of the samples (a) is based on the CAH results.

for the levees of the active channel of the Congo deep-sea fan using a harsher extraction method than the direct transmethylation protocole used in our study (20 mgFAs/gOC, Baudin et al., 2010). In contrast, the coast at the north of the Congo River mouth is not impacted by turbidity currents and fatty acid yields do not exceed 0.96 mg/gOC (Schefuss et al., 2001). Lobe sediments from the Congo deep-sea fan display features that are more typical of continental margins under the influence of major rivers such as the Mississippi or the Rhône (Waterson and Canuel, 2008; Bourgeois et al., 2011). In the Rhône prodelta, for instance, fatty acid yields are around 8 mg/gOC and decrease with the distance from the coast to reach 2.8 mg/gOC 21.6 km offshore (Bourgeois et al., 2011) which illustrates the rapid degradation of the Rhône River inputs in the continental margin. This trend is less pronounced for the Congo River (Figure 6-2) and suggests that riverine input reprocessing is more limited. The distinct behavior of the terrestrial POC in these two systems is surely explained by the depositional conditions, but the quality of the OM needs also to be considered. While Rhône POC is composed of recent soil OM, fresh plant detritus and freshwater phytoplankton (Bourgeois et al., 2011, Cathalot et al., 2013, Pruski et al., 2015), organic inputs from the Congo River are more refractory (Spencer et al., 2012) and thus are expected to be more recalcitrant toward microbial degradation.

Two non-exclusive hypotheses can be proposed regarding the fate of the Congo inputs during their transfer to the lobe complex area. First of all, degradation of the more labile fractions may occur in the ocean. This hypothesis is supported by lower fatty acid yields in the samples from the lobe complex than in the three potential terrestrial end members (Figure 6-2). However, addition of marine OM which would lead to enrichment in fatty acids may also occur during the transfer of the riverine inputs to the deep-sea. Off the Mississippi River for example, fatty acids yield in the sediments increases by a two-fold factor between the estuary and the disconnected canyon (4 mg/gOC to 8 mg/gOC) as a result of the massive accumulation of autochthonous OM (Waterson and Canuel, 2008). The possibility that the material delivered by the Congo River is mixed with marine inputs will be considered in the next section.

6.5.2 Origins of the sedimentary organic matter in the lobe complex turbiditic system

6.5.2.1 Evidences of marine OM inputs

The study sites are located ~5 km beneath (box 3 in Figure 6-1c) a productive oceanic region (box 2 on Figure 6-1c) characterized by a shallow thermocline, an oceanic upwelling and the river plume that bring nutrients (Berger, 1989; Schneider et al., 1994).

Table 6-4. Principal fatty acid biomarkers used in this study and a summary of their likely sources. Source specificity of fatty acids in lobe sediments and delivered by the Congo River.

assignement		SAFAs	MUFAs	PUFAs	Others	ref
epicuticular waxes of higher plants		C ≥24		C18:2ω6cis		a, b
green algae				C18:2ω6cis		c
fungi			C18:1ω9	C18:2ω6cis		d, e
bacteria (marine or terrestrial)		C15, C17, isoC15, isoC17 , ai C15, aiC17	C18:1ω7, C16:1ω7		ß hydroxilated	f, g, h, i, j, k
plankton/lability	global	C14, C16, C18		PUFAs except C18:2ω6cis		b, l, m
phytoplankton	diatoms		C16:1ω7	C20:5ω3		c, n, o
	dinoflagellates		C18:1ω7	C22:6ω3		p, q

[a]Wannigama et al (1981); [b]Bianchi et Canuel (2011b) ; [c] Demott et al (1997) ; [d]Frostegard et al (2011) ; [e]Frostegard and Baath (1996); [f] Perry et al (1979) ; [g] Cardoso and Eglington (1983); [h]Goosens et al (1986); [i] Wakeham (1999); [j]Nichols et al (1984); [k]Kaneda et al (1991); [l]Gogou and Stephanou; [m]Meyers (1997); [n]Volkman (1989); [o]Viso and Marty (1993); [p] Mansour et al (1999); [q]Volkman (1998).

This productivity is especially high at site A where the surface water was enriched in fatty acids and contained high proportion of PUFAs (30.5 %, Table 6-3) specific to marine plankton (See references in the Table 6-4). The two preponderant phytoplankton biomarkers indicate the presence of dinoflagellates (C22:6ω3, Volkman, 1998; Mansour et al., 1999) and diatoms (C20:5ω3, Volkman, 1989; Viso and Marty, 1993), which are two common taxa that dominate the phytoplankton assemblages in the Angola basin (Cadée, 1978). The C22:6ω3 was present in larger proportion (at least three times higher) than the C20:5ω3 in the surface

waters (Table 6-3), which suggests that dinoflagellates were the dominant taxa during the Congolobe cruise (December 2012). These specific PUFAs were found in the surface sediments at the entry of the lobe complex (site A channel) as well as site C despite the depth of 4764 m (Table 6-3). The presence of labile compounds, even in low amounts, was unexpected considering that most of the marine OM that reaches this region is considered as heavily degraded (Treignier et al., 2006; Stetten et al., 2015). These new results are the first to demonstrate that biomarkers deriving from phytoplankton can reach the terminal lobe complex. Taking into account the rapid degradation of the POM produced in the euphotic layer during its sedimentation (Lee et al., 2004), it seems unlikely that the overlying pelagic production could explain the occurrence of phytoplankton PUFAs at the entrance of the terminal lobe complex (site A). One mechanism allowing the preservation of labile components in deep-sea sediments is the rapid export of marine OM to the sea floor which reduces the exposure time to oxygen (Schefuss et al., 2004; Selvaraj et al., 2015). A plausible scenario is thus that marine POM produced upstream and/or dead freshwater plankton present in the plume (Cadée, 1978) along the active channel has been caught in a turbiditic current and rapidly brought to the lobe complex (Figure 6-1c). A second non-exclusive scenario is that freshwater plankton was exported with the Congo River POM and transported by the turbidity currents. The presence of C18:1ω7 and C16:1ω7 in the sediments from the recent lobe complex is another indication of the input of planktonic OM. These two MUFAs are abundant in marine and freshwater dinoflagellates (Volkman, 1998) and diatoms (Volkman, 1989), but can also be found in bacteria (Nichols et al., 1984). The presence of dinoflagellates and diatoms in sediments from the Congo deep-sea fan was previously evidenced using sterol biomarkers (Schefuss et al. 2004, Treignier, 2005). The PLS-DA underlines that the sea water samples are associated to three PUFAs (C20:5ω3, C22:6ω3 and C20:ω6), the C16:1ω7 and short even numbered saturated fatty acids (C14-18) in good agreement with their admitted marine origin (Meyers, 1997; Gogou and Stephanou, 2004) (Figure 6-3 and Table 6-4). Samples from the Congo deep-sea fan are well discriminated from the marine references suggesting either that fluxes of marine POM are limited or that their composition is extensively modified before settling on the seafloor (Figure 6-3). In good agreement with this, bulk $\delta^{13}C_{org}$ signature (~ -26.5 ‰) and palynofacies observations revealed that marine OM represented at the most 30 % and was present as amorphous material (Stetten et al., 2015).

6.5.2.2 Tracing the Congo River signature in the lobe complex

Sediments from the Malebo Pool are characterized by the presence of very long chain saturated compounds (VLC-FAs, ≥ C24, Table 6-3) which derive from the epicuticular waxes of higher plants (Wannigama et al., 1981; Demott et al., 1997; Bianchi et Canuel, 2011b). The PLS-DA also indicates that sediments from the Malebo Pool are enriched in C18:1ω9, a bacterial or fungal biomarker from soils (Frostegård et al., 2011) and C18:2ω6cis (Figure 6-3). This latter biomarker is also characteristic of fungi (Frostegard and Baath 1996), despite its occurrence in terrestrial plants (Wannigama et al., 1981) and its utilization as an indicator of green algae production (Demott et al., 1997). The combined high proportions of C18:1ω9 and C18:2ω6cis in the floodplain sediments support a fungal origin for these biomarkers (Frostegård et al., 2011). The presence of C18:2ω6cis further suggests that the floodplain can be a potential source of labile OM for the Congo River, as it was suggested for the Amazon River (Mortillaro et al., 2011). The comparison of the fatty acid composition of the terrestrial sources and the lobe sediments using the PLS-DA (Figure 6-3) shows that the permanently submerged sediments are biochemically similar to the lobe sediments which suggests that it represents the best terrestrial reference for our study.

The Congo bedload accounts for a non-negligible fraction of the OM exported to the ocean (at least 10 %, Meade, 1996). In addition, banks are largely eroded during periods of elevated runoff. This leads to the increase of the riverine POM discharge (Delaune, 1995) and ultimately to the export of this material to the ocean. The Congo River delivers large amounts of long chain even numbered fatty acids, *n*-alcohol, and long chain odd carbon *n*-alkanes especially from higher plant leaf waxes (Schefuss et al., 2001, 2004; this study) to the ocean and its influence is stronger in the vicinity of the estuary and recent channel (Schefuss et al. 2004, Treignier et al., 2006; Baudin et al., 2010). This is illustrated by the high yields of biomarkers derived from terrestrial plants (fatty acids C ≥20-34 yields range between 5.7 to 26.4 mg/gOC with the predominance of C24; Baudin et al., 2010). In the terminal lobe complex area, the imprint of the sediment delivered from the Congo River is clear. The biomarker signature of the lobe sediments and Malebo Pool samples were roughly similar

(Figure 6-2). Yet, the PLS-DA highlighted higher contributions of long chain saturated fatty acids (C21-30) in the lobe complex. This trend may reflect the preservation of these components which are less labile than the short chain fatty acids (Meyers, 1997). VLC-FAs are derived from waxes of fresh plant detritus and are rapidly incorporated in soils through humification. The lack of correlation between VLC-FA concentrations and BIT index in the lobe sediments argues that these biomarkers could be associated to two distinct sources, namely land plant OM and soils. This assumption overlooks the possible production and degradation of branched GDGTs in the oxic water column and the *in-situ* production of branched GDGTs in the anoxic sediments but is plausible considering that these processes may not influence significantly the BIT index values on continental margins (Zhu et al., 2011; Schouten et al., 2013; Zell et al., 2015). BIT index data compilations further demonstrate that marine sediments generally, present low BIT index values (around 0.04, Schouten et al., 2013) while soils present high BIT index values (around 0.90, Schouten et al., 2013), a range of values consistent with data from African soils and the Congo estuary (Weijers et al., 2014). The exponential relationship observed between the VLC-FAs and the $\delta^{13}C_{org}$, (Figure 6-5) shows a trend similar to the relationship observed between %OC and $\delta^{13}C_{org}$ (Stetten et al., 2015).

This relationship was used to discuss the presence of three distinct OC continental sources namely heavily degraded soil-derived OM; leaves of tropical C3 plants and petrogenic carbon that undergo mixing during the turbiditic transport and deposition. At least, it is reasonable to consider that a fraction of the VLC-FAs is associated with vegetal detritus. This hypothesis is further supported by the observation of plant detritus in nearly all sediment cores from the channel-levee system and from the lobes (Baudin et al., 2010; Stetten et al., 2015).

While branched GDGTs from soil bacteria are intimately associated to the mineral matrix of fluviatile sediment during their export (Huguet et al., 2008), the transport of plant detritus has its own dynamic depending on the size, shape and the density of each detritus piece. For example, well-preserved detritus from higher plant fragments have various sizes depending on the sites and sections in lobe sediments. This would explain why despite the general homogeneity observed in the lobe complex with the distribution of a large array of geochemical proxies, VLC-FAs were distributed quite heterogeneously (Table 6-3).

Sediments from the Malebo Pool and lobe complex are characterized by high contributions of bacterial biomarkers deriving from benthic microbial communities or detritic OM. Yet, differences were observed in the pattern of distribution of the bacterial fatty acids, with branched iso-fatty acids (iC15, iC16, iC17) characterizing the terrestrial samples whereas lobe sediments are more closely associated to hydroxylated fatty acids and two distinct branched fatty acids, the aiC15 and iC14 (Figure 6-3).

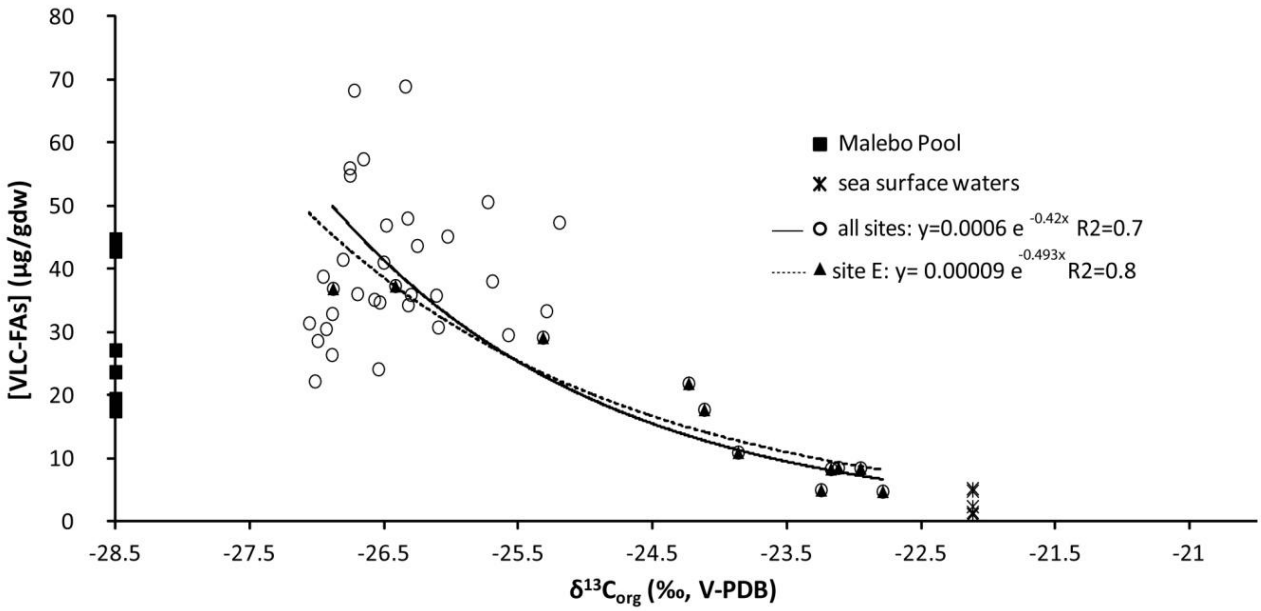


Figure 6-5. Exponential relationships between $\delta^{13}C_{org}$ and VLC-FAs in lobe complex sediments showing the different origins that they reflect (circle symbols). The temporal evolution of the concentration of these compounds is illustrated by the site E (triangle symbols). The recent lobe complex sediments and the deeper layers from the northern lobe complex (site E) present similar concentrations of VLC-FAs arguing for a long term preservation of these compounds.

To better highlight compositional trends related to fatty acid sources, we plotted in a ternary diagram (Figure 6-6) plant derived VLC-FAs, fatty acids incorporated into bacterial biomass (BAFAs), and SC-FAs which are often ascribes as marine OM (Table 6-4). Sediments from the Malebo Pool are quite homogenous in composition, whereas sediments from the lobe complex are distributed along a gradient mostly explained by an enrichment or depletion in VLC-FAs in comparison to the terrestrial end-members. Thereby VLC-FAs exhibited the

highest range of values (15 to 55 %) reflecting the heterogeneous distribution of land plant OM. This trend is particularly clear for the sediments from the core collected at the abandoned site (E) where changes in the proportion of land plant biomarkers reflect the progressive shift in the sources of OM (from terrestrial inputs brought by turbiditic events to hemipelagic sedimentation, Stetten et al., 2015, Figure 6-6). Short-chain fatty acids are more important in the first centimeters of the sediment at this site which is concordant with the hemipelagic origin of the POM (Table 6-4). The channel of site C, is depleted in land plant biomarkers in comparison to sites A and F, which are located upstream along the active channel (Figure 6-6). This site could be considered as the principal depocenter for the finer material from turbidites (Stetten et al., 2015) and could thus be enriched in fine soil derived particles compare to the other sites. BAFAs accounted for 15 to 35 % of total FAs (BAFAs + SAFAs + VLC-FAs) in sediments with a trend for lower percentages at sites A, B and F and higher percentages in the channel of site C, potentially indicating a more degraded OM or a pool of OM at a different stage of preservation such as the soil derived OM fraction. An insignificant trend for higher BIT index values at this site argues for this and supplementary BIT index measurements could validate this hypothesis.

6.5.2.3 Soil-derived OM, the dominant source of OC in recent lobe complex sediments

Combining the BIT index with the C/N and the $\delta^{13}C_{org}$ in a three end-member model, Weijers et al. (2009) considered the soil derived OM as a distinct source of OC from plant material in sedimentary records of the long sediment core GeoB 6518-1 (20,000 years of record). This core was located at 962 m depth, close to the Congo River outflow and BIT index values ranged between ~ 0.2 and ~ 0.5. They estimated that approximately 50 % of the OM originated from the soil fraction, 20 to 30 % from the plants and 20 % from marine inputs, with little variations between late Holocene (~ 10,000 years ago) and the last glacial maximum (LGM, 20,000 years ago). In comparison, the recent lobe complex receives significantly higher amounts of soil-derived OM (BIT index = 0.75 to 0.84; Table 6-2). In addition, BIT index values are very close to those measured in the Congo estuary (0.91, Hopmans et al., 2004). These results are consistent with the fact that soil fine particulate OM

accounts for more than 80 % of the total particulate load of the Congo River at Kinshasa (Spencer et al., 2012), that this material is rapidly channeled by turbidity currents to the recent lobe complex (Savoye et al., 2000, 2009; Babonneau et al., 2002, 2010) and that turbidites distribute the OM homogeneously along the active system and inside the lobe complex (Baudin et al., 2010; Stetten et al., 2015).

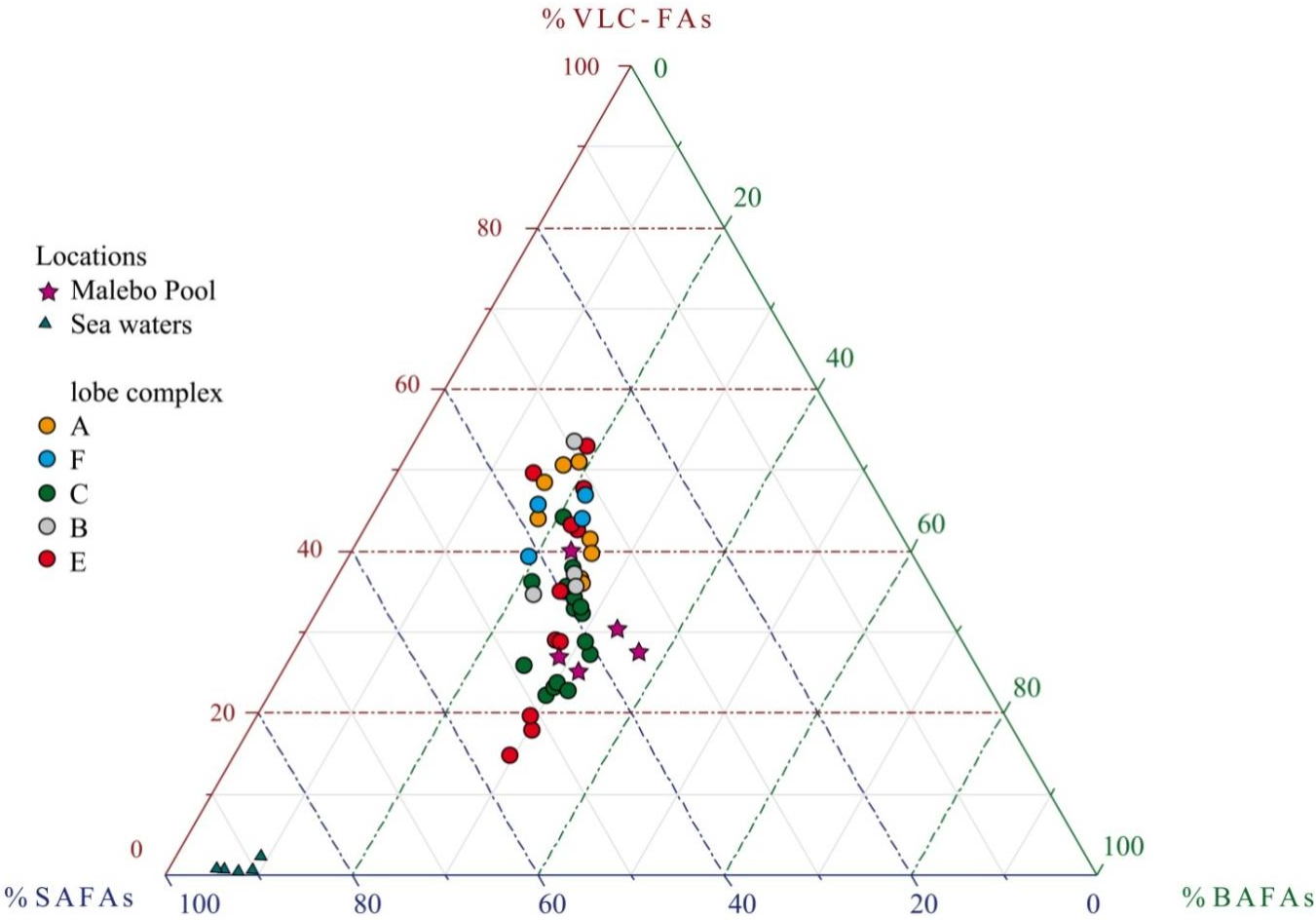


Figure 6-6. Fatty acid compositions in the three distinct locations considered in the study (Malebo Pool, sea water and lobe sediments). VLC-FAs are indicative of land plant OM, BAFAs reflect past or actual microbial activity, and SC-FAs are often seen as marine inputs even if they are also present in bacteria or plant (see references in Table 6-4).

Away from the active channel the BIT index values decrease as a fairly clear gradient (Hopmans et al., 2004, Weijers et al., 2014 and this study). In sediments located just a few ten kilometers to the south or to the north of the channel BIT index have intermediate values, such

as at site E (BIT index=0.48, Table 6-2). In sites located further upstream of the lobe complex BIT index values are globally similar to site E (0.35 and 0.46, Weijers et al., 2014). Sediments collected outside of the deep-sea fan have BITindex values below 0.12 (Hopmans et al., 2004; Weijers et al., 2014) confirming that terrestrial inputs do not impact sediment out off the Congo deep-sea fan. The significant negative trend between $\delta^{13}C_{org}$ and the BIT index tends to show that the organic carbon contained in recent lobe complex sediments is predominantly derived from soil erosion (Figure 6-7).

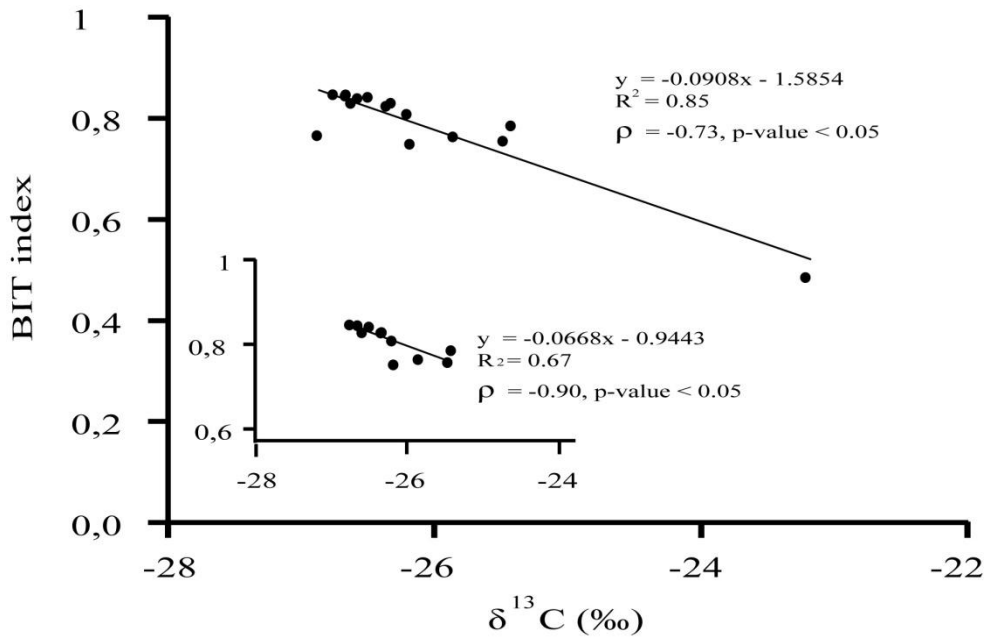


Figure 6-7. Linear relationship between $\delta^{13}C_{org}$ and BIT index in lobe complex sediments indicating that most of the organic carbon is derived from soil in lobe complex sediments.

A general feature of the Congo deep-sea fan is the contribution of soil derived organic carbon in sediments regardless the age of the deposits from today to the Late Quaternary (Holtvoeth et al., 2003; Hopmans et al., 2004; Cooke et al., 2008; Weijers et al., 2009). In present days, this dominant and refractory OC fraction fuels the recent lobe complex and is mixed with other terrestrial and marine OM sources. These sources have certainly different reactivities and thus may be affected differently after their deposition in the distal lobe complex. The next section discusses the degradation and preservation processes occurring in the turbiditic sediments from the Congo deep-sea fan.

6.5.3 Degradation and preservation processes in sediments

What happens to terrestrial OM in the deep ocean is still an open question because of the limited knowledge of the biogeochemical transformations occurring during its transport and after deposition on abyssal plains (Hedges et al., 1997; Benner, 2004, Burdige, 2007, Blair and Aller, 2012; Bianchi et al., 2014). When a turbidite settles in the deep ocean, oxygen from the overlaying surface water diffuses in the deposit until reaching equilibrium (initial state, Figure 6-8). This controls the evolution of the redox conditions and could control the oxic degradation of the OM (Wilson et al., 1985). Consequently, turbidites have been considered as an interesting *in-situ* model for the study of long term oxic degradation, but this approach has not been validated for recent turbiditic deposits such as the Congo terminal lobe complex. To test this hypothesis, we compared OM quality and quantity between surface and deeper sediment horizons using a multivariate approach (Figure 6-4). A significant trend for higher OC content, higher C/N, higher BIT index , and higher DI in deep horizons (20.5, Figure 6-4) compared with surface samples (S, Figure 6-4) was observed (significance was statistically confirmed using a Wilcoxon sum rank test, p-value <0.05). In contrast, BAFA contributions and $\delta^{13}C_{org}$ appear significantly higher in surface than in deep horizons (Figure 6-4; Wilcoxon sum rank test, p-value <0.05). The ascendant hierarchical classification performed on the five first components of the PCA highlights 5 distinct clusters (Figure 6-4). According to these clusters, we propose several scenarios describing the fate of OM once it is deposited in the different areas of the lobe complex. These scenarios consider the deposition patterns, as the main processes controlling the degradation and therefore the burial rate of marine and terrestrial OM, as they are influenced by the oxygen exposure time (Wakeham and Canuel, 2006; Burdige, 2007; Ardnt et al., 2013).

6.5.3.1 Surface processes

Cluster n°1: "Surface samples (0 - 7 cm) from the northern lobe complex E": These sediments have a marine origin as evidenced by their $\delta^{13}C_{org}$ signature which is significantly higher than the mean $\delta^{13}C_{org}$ of all the samples (Wilcoxon sum rank test, p-value <0.05, see Appendix A for value). High OI and low DI are associated to this cluster and support the fact that this

marine OM is strongly oxidized (Baudin et al., in prep.). The case n°1 (Figure 6-8) illustrates the scenario proposed for this site. The northern lobe complex is fed with hemipelagic sedimentation since its disconnection from the active channel. This hemipelagic material consists in a mixture of pelagic sedimentation with the overflow of turbidites that were initially deposited about 40 km to the south (Figure 6-1b). Accordingly, sedimentation rates are lower at this site in comparison to the other sites (Stetten et al., 2015) which would explain the intensive oxidation state of the hemipelagic deposit.

Cluster n°2: "Intermediate layers from the northern lobe complex": This cluster consists in

the intermediate sediment layers (7-16 cm) of the abandoned lobe complex. These layers present intermediate geochemical characteristics between marine and terrestrial OM and highlight the transition between the active and abandoned turbiditic systems (Stetten et al., 2015).

Cluster n°3: "Surface and intermediate layers from the recent lobe complex": This cluster regroups the entire recent lobe complex surface and intermediate sediments except the intermediate samples from the channel of site C. This cluster is only characterized by low depth samples, but provide many information when the significant differences between the surface and the intermediate layers are considered (%OC and %BAFAs are statistically different between surface and intermediate layers, Wilcoxon sum rank test, p-value <0.05). Surface sediments present lower OC contents (Appendix A) reflecting the more advanced alteration of the OM and higher BAFA contributions (Table 6-3) suggesting that bacterial processes may be the controlling factor for degradation. This is consistent with the fact that bacterial activity is almost always higher near the benthic boundary layer where more electron acceptors are present, especially O_2 (Emerson and Hedges, 2003). The grouping of all the surface sediments in this cluster suggests that remineralization processes affect OM similarly everywhere on the recent lobe complex. The most abundant bacterial fatty acid in the surface sediments is the 3-OH-C14 which is a ß-hydroxy fatty acid present in membranes of bacteria (Goosens et al., 1986, Fang et al., 2006). The 3-OH-C14 also occurs in the sediments from the Malebo Pool but in low amounts.

The PLS-DA and the enrichment of the surface layers in this compound (Table 6-3) support the idea that the 3-OH-C14 could be a good biomarker of *in situ* bacterial activity in our sediments. This hypothesis is consistent with previous results demonstrating that early diagenesis is intense in the first half centimeter of the sediment (Treignier et al., 2006), but needs to be confirmed using phospholipid fatty acid fingerprinting (Fang et al., 2006; Mrozik et al., 2014). Consistently, the particulate OM in suspension during turbiditic events (overflowing) is strongly remineralized before settling on the sea floor (Vangriesheim et al., 2009). Alcohol biomarkers have confirmed the efficient degradation of the particulate OM in suspension and in the "fluffy" layer once deposited on the seafloor (Treignier et al., 2006). The scenario n°2 (Figure 6-8) ascribed to this cluster supports the hypothesis that physical reworking of particles is the driving force controlling the degradation processes. Turbidity currents are composed of suspended particles from the continent and from erosional products along the active channel that undergo constant remineralization due to the exposure to oxygen. Denser particles settle rapidly and form the "new turbidite" horizon while lighter particles remain longer in suspension and are thus more altered. The fluffy layer could be composed of these particles. Finally, the influence of the infauna which is abundant in the lobe complex sediments (K. Olu, pers. com.) is another factor susceptible of affecting the fate of the OM in the surface sediment. Biological reworking may affect the penetration of oxygen and enhance OM degradation (Arndt et al., 2013). Oxic degradation appears as the principal factor for OM degradation in sediments and depends strongly on particle dynamics. In recent sediments, its influence appears to be strictly limited to the first centimeter which is concordant with the very low porosity of the sediments (Ø > 0.8) that could limit the oxygen diffusion at our time scale. The oxygen penetration depth measured on one core from the lobe complex was inferior to 0.5 cm (Rabouille et al., 2009). In relict turbidites from the Madeira abyssal plain, dissolved oxygen diffuses in sediments since thousand years and explains the presence of a marked oxygen front which separates OM-depleted surface sediments and OM-well preserved deep sediments (Cowie et al., 1995; Prahl et al., 1997, De Lange, 1998). In these deposits, 80 % of the organic carbon and 50 % of the nitrogen initially present in sediment is degraded under oxic conditions (De Lange, 1998). Nevertheless, in the recent lobe complex, OM loss is limited and the burial clearly outweighs remineralization processes.

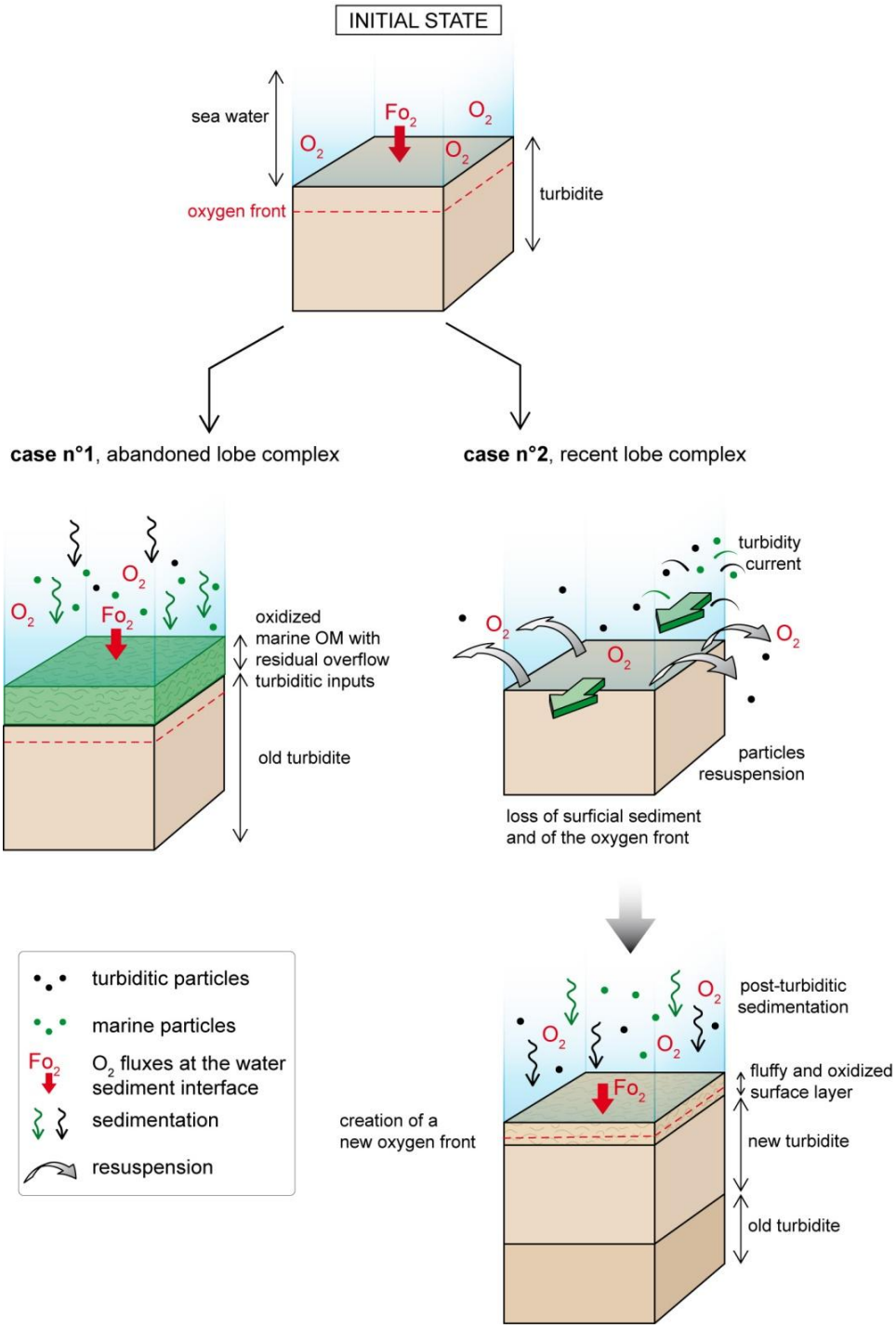


Figure 6-8. Conceptual representation of the different depositional scenarios occurring in abandoned (case n°1) and recent (case n°2) lobe complexes. Particle dynamic is related to the differences in deposition patterns between the different sites and affects directly the oxygen exposure time of the POM. At site E, particles are mostly composed of marine OM and are deposited at slow rates explaining the strong oxidation of the OM. In recent lobe complex, the particle dynamic is complex and is governed by the frequent deposition of turbidites that leads to resuspension events. The post turbiditic sedimentation could explain the presence of a fluffy and oxidized surface layer.

6.5.3.2 Deep processes

Cluster n°4: "Deep layers from the recent and northern lobe complexes": This cluster regroups recently deposited sediments (sites A, F, C and B) with sediments deposited ten thousand years ago (site E) (Dennielou, 2002) and is mainly explained by higher VLC-FAs contributions. The similar elemental and isotopic compositions of these sediments confirm they derived from turbidites deposited at different ages whereas the fact that VLC-FAs concentrations are similar in old and recent deposits points to the good preservation of these compounds over the long term (Stetten et al., 2015, Appendix A, Table 6-3).

VLC-FAs are associated to a fraction of refractory terrestrial OM which could be protected by the structural matrix of higher plant waxes (Wakeham et al., 1984). They are resistant to microbial degradation even if sedimentation in the water column is long (Wakeham et al., 1997). This finding comforts our previous study which showed that site E should be considered as a temporal reference to understand the fate of the terrestrial OM contained in recent lobe complex sediments. VLC-FAs appear as promising biomarkers to trace plant derived matter due to their conservative behavior in the sediments of the Congo deep-sea fan (Schefuss et al., 2004; Baudin et al., 2010, this study). Saliot et al. (2002) demonstrated that these molecules could be treated as conservative biomarkers to trace terrestrial inputs in marine sediments. Their assumption was mostly related to the "recent" characteristic of the OM exported by the Danube to the Black Sea that can only be influenced by marine OM dilution. According to Figure 6-5, dilution of VLC-FAs with marine OM is clear.

Cluster n°5: "All intermediate and deep layers of site C channel": This last cluster (n°5, Figure 6-4) is particularly relevant to highlight OM accumulation and preservation. Sediments in cluster n°5 exhibit high OC content, fatty acid concentrations and BIT index values which show that site C could represent the largest accumulation area for terrestrial organic carbon in the whole recent lobe complex. Also, layers from this cluster have higher UI and DI which argues for limited compositional changes in the anoxic sediments and *per se* a better preservation of the OM at this site. A mechanism often proposed to explain the good preservation of the OM is its strong association with the mineral matrix. In the lobe

sediments, the OM is mainly associated with fine silty-clay minerals (Stetten et al., 2015). The labile compounds can be adsorbed in mesopores present at the surface of these small particles (Mayer, 1994b). This mechanism could explain the protection of the intrinsically labile OM from microbial enzymes (Wakeham and Canuel, 2006) and is greatly enhanced by the strong contribution of soil-derived OM (Hedges and Oades, 1997). The high contribution of soils and fine silty-clay sediments are general features for the recent lobe complex and cannot account for the higher preservation of the OM at site C. Instead, its particular localization could explain this high preservation potential. This site is located on the most recent lobe at the distal part of the recent lobe complex (Babonneau, 2002; Bonnel, 2005, Figure 6-1). The local morphology is characterized by a widening of the turbiditic channel, together with the decrease of the channel depth and the decrease of the slope. This configuration could indicate a loss of confinement and energy of turbidity currents and is favorable to the accumulation of sediments where finer material may be deposited. This site accumulates mostly fine particles from soils (higher BIT index values) and less terrestrial detritus indicated by lower contribution in land plant biomarkers (Table 6-2**,** Figure 6-6). Additionally, physical reworking is certainly limited at this site and then sediments are preserved from oxygen re-exposure. Besides, sediment accumulation rates at this site are at least ten times higher compared to the sedimentation rates at the other sites (12 cm/y, Stetten et al., 2015). In summary, processes affecting the OM at site C may be described by the scenario n°2 but with limited physical disturbance and with very high sedimentation rates.

While global geochemical tools highlighted the homogeneity of the distribution of the OM they hided the processes that control OM cycling in this present-day turbiditic system. Taken together the choice of pertinent biomarkers and the multivariate approach that combines molecular and bulk proxies provided insights into the main driving forces governing the physical behavior of the particles and ultimately the fate of the associated OM. Depositional conditions in the terminal lobe complex of the Congo deep-sea fan turbiditic system promote the preservation of the OM but also lead to a general instability that could increase oxidation of the POM.

6.6 Conclusion

The Congo River delivers huge amount of OM to the deep-sea terminal lobe complex via turbidity currents. These inputs were poorly constrained despite their biogeochemical significance for carbon cycle. This study reports the first record of lipid-biomarkers in sediments for this region. In the active part of the Congo deep-sea fan, OM quality, quantity, distribution and fate are related to the turbiditic transfer and deposition dynamics. PLS-DA has proved to be a powerful tool for investigating the relations between biogeochemical characteristics of end-members and sediments in term of fatty acid profiles. This approach showed that lobe complex sediments are mainly fueled with fatty acids deriving from continental sources and from the Congo River bedload. The overall similarity of the BIT index and fatty acid signatures in sediments from the lobe complex and from the continent underlines clearly that the dominant source of OC in lobe sediments is soil-derived OM. Distinct depositional dynamics for land plant detritus and mineral particles may explain the apparent heterogeneity in VLC-FA distribution in the sediments Turbidity currents also enable the rapid export of fresh plankton-derived fatty acids to the deep-sea. Combining proxies of OM origin and quality in a PCA provides key insights into the fate of the OM in this system. We infer that particle physical reworking and oxic degradation in the first centimeter of the deposit are the driving forces controlling the degradation processes at short time scale in lobe sediments. Preservation largely outweighs the degradation showing the potential of the lobe complex in trapping and burring terrestrial OM.

6.7 Acknowledgements

We are indebted to Ifremer/Genavir, captains (Gilles Ferrand and crews) for the sampling campaigns WACS and Congolobe onboard the R/V Pourquoi Pas? We are grateful to Alexandre Lethiers for participation in drawings and Sophie Dubois for her advices on statistical analyses. We also acknowledge Solveig Bourgeois for their participation in sampling during Congolobe legs. B. Bombled and P. Noel were responsible of the Multicore sampling during Congolobe. We also thank Rob Spencer and Helen Talbot for providing

samples from the Congo River. This work was supported by the ANR grant Congolobe (ANR-11-BS56-0030, 2011-2016) and is a contribution to Ifremer project “Biodiversité et fonctionnement des écosystèmes profonds, impacts”. Elsa Stetten was supported by a doctoral fellowship from the French Ministry of Research and Education.

6.8 Supplementary data:

Table 6-5.supplementary data, PCA initial dataset

sample initial name	Sample	DEPTH	TotFA	BAFA	VLCFA	UI	DI	OI	OC	CN	d13C	BIT
COL-A-MTB-02	A2S	0.5	133.6	20.3	31.2	10.9	-0.4	283.4	2.7	15.1	-25.9	0.76
COL-A-MTB-02	A2I	6.0	173.7	14.8	39.3	14.1	0.0	324.0	3.5	16.3	-26.7	0.84
COL-A-MTB-03	A3S	0.5	140.5	19.5	28.2	23.2	-0.3	274.9	2.7	15.6	-26.2	0.75
COL-A-MTB-03	A3I	6.0	128.4	13.2	32.3	15.0	-0.3	277.0	3.7	18.2	-26.8	0.85
COL-F-MTB-05	F5S	0.5	130.1	18.3	37.7	2.5	-0.3	291.8	2.4	14.7	-25.5	0.76
COL-F-MTB-05	F5I	6.0	117.1	14.5	29.2	10.0	-0.3	279.0	3.2	16.7	-26.3	0.80
COL-C-MTB-06	C6S	0.5	130.7	22.0	25.5	7.9	-0.3	309.0	2.4	14.2	-26.2	0.81
COL-C-MTB-06	C6I	6.0	143.8	15.2	32.6	15.5	0.2	276.0	3.3	15.7	-26.5	0.82
COL-C-MTB-11	C11S	0.5	133.3	21.3	26.5	4.5	-0.3	276.2	3.5	14.8	-26.6	0.83
COL-C-MTB-11	CC3	1.5	141.4	18.4	18.6	17.1	0.2	282.0	4.0	15.7	-26.9	0.86
COL-C-MTB-11	CC4	2.5	171.8	22.5	19.1	27.8	0.2	266.0	3.2	15.4	-26.9	0.86
COL-C-MTB-11	CC5	4.0	190.1	21.6	20.4	21.6	0.2	274.0	3.5	15.6	-27.0	0.86
COL-C-MTB-11	CC6	6.0	191.2	21.3	15.9	20.0	0.2	277.0	3.8	15.3	-26.9	0.86
COL-C-MTB-11	CC7	8.5	178.1	20.8	16.0	21.7	0.6	264.0	4.1	15.2	-27.0	0.87
COL-C-MTB-11	CC8	11.5	183.5	21.8	17.1	18.4	0.4	280.0	4.1	15.9	-27.1	0.87
COL-C-MTB-11	CC9	14.5	137.5	22.5	16.1	18.5	0.3	281.0	3.9	17.1	-27.0	0.87
COL-C-MTB-11	CC10	17.5	191.1	18.6	28.7	13.5	0.2	258.0	3.9	16.3	-26.8	0.84
COL-B-MTB-12	B12S	0.5	105.7	20.8	29.6	2.3	-0.3	251.1	2.3	14.7	-25.4	0.78
COL-B-MTB-12	B12I	6.0	168.3	13.1	40.9	14.5	0.1	295.0	2.8	17.9	-26.3	0.81
COL-E-MTB-14	E14S	0.5	47.3	25.6	13.9	1.2	-0.9	376.4	0.9	11.6	-23.2	0.48
COL-E-MTB-14	E3	1.5	28.3	25.5	16.6	1.2	-1.1	455.5	0.8	11.3	-22.8	0.48
COL-E-MTB-14	E4	2.5	35.2	22.9	23.8	1.4	-1.1	411.0	0.7	11.0	-23.0	0.50
COL-E-MTB-14	E5	4.0	34.2	24.0	24.2	1.3	-1.3	626.5	0.7	11.5	-23.2	0.52
COL-E-MTB-14	E6	6.0	37.2	21.2	29.3	1.4	-1.4	479.0	0.8	11.5	-23.9	0.58
COL-E-MTB-14	E7	8.5	52.6	18.1	33.6	8.1	-0.5	242.0	1.2	12.3	-24.1	0.60
COL-E-MTB-14	E8	11.5	64.1	17.3	34.1	7.0	-0.1	176.0	1.4	12.4	-24.2	0.62
COL-E-MTB-14	E9	14.5	74.6	17.2	39.0	6.5	-0.2	165.5	1.7	14.1	-25.3	0.71
COL-E-MTB-14	E10	17.5	87.8	15.0	42.4	4.1	0.1	164.0	2.5	15.4	-26.4	0.81
COL-A-MTB-02	A2P	20.5	115.6	12.0	35.5	12.9	0.2	317.0	3.2	19.9	-26.5	0.84
COL-A-MTB-03	A3P	20.5	149.4	13.1	38.4	12.7	-0.1	295.0	3.0	18.1	-26.7	0.84
COL-F-MTB-05	F5P	20.5	137.3	13.0	34.9	9.2	0.2	291.0	3.4	16.5	-26.3	0.83
COL-C-MTB-06	C6P	20.5	127.0	27.7	16.1	8.5	0.1	323.0	3.4	15.8	-26.6	0.84
COL-C-MTB-11	C11P	20.5	210.6	18.8	26.6	15.9	0.0	290.5	4.0	15.9	-26.8	0.84
COL-B-MTB-12	B12P	20.5	95.6	16.1	25.2	9.9	0.1	263.0	3.1	22.8	-26.5	0.82
COL-E-MTB-14	E14P	20.5	93.3	11.7	39.5	3.1	0.2	167.0	2.8	15.9	-26.9	0.76

Table 6-6. supplementary data, Spearman correlation matrix.

	BAFA	BIT	CN	DEPTH	DI	OI	OC	TotFA	UI	VLCFA	d13C
BAFA		-0.07	**-0.58***	**-0.46***	-0.24	0.33	-0.13	-0.10	-0.12	**-0.82***	0.12
BIT			**0.63***	0.32	**0.81***	-0.20	**0.94***	**0.81***	**0.80***	-0.26	**-0.95***
CN				**0.57***	**0.62***	-0.12	**0.66***	**0.52***	**0.56***	0.23	**-0.64***
DEPTH					**0.49***	-0.22	0.31	0.11	0.15	0.27	**-0.35***
DI						**-0.39***	**0.78***	**0.64***	**0.72***	-0.09	**-0.86***
OI							-0.19	-0.15	-0.26	-0.23	0.29
OC								**0.83***	**0.78***	0.25	**-0.92***
TotFA									**0.84***	-0.13	**-0.78***
UI										-0.21	**-0.78***
VLCFA											0.22

Spearman coefficient present * when they are significant (p-value < 0.05)

Table 6-7. Supplementary data, carbon isotopic signature of individual fatty acids on MTB cores[6]

	A levee		A chanel		F levee		C chanel		C levee		B		E	
horizon (cm)	**(0-1)**	**(19-22)**	**(0-1)**	**(19-22)**	**(0-1)**	**(19-22)**	**(0-1)**	**(19-22)**	**(0-1)**	**(19-22)**	**(0-1)**	**(19-22)**	**(0-1)**	**(19-22)**
i-14:0	-	**-31,8** ± 0,1	**-29,9** ± 0,4	**-30,4** ± 0,5	**-30,0** ± 3,8	**-27,2** ± 0,8	**-31,4** ± 0,5	**-30,7** ± 0,1	**-32,8** ± 0,3	**-37,2** ± 3,8	**-31,2** ± 0,4	**-29,2** ± 0,3	**-29,2** ±	**-28,8** ± 0,1
i-15:0	**-30,5** ± 0,4	**-29,4** ± 0,1	**-27,8** ± 0,1	**-27,4** ± 0,3	**-26,8** ± 1,5	**-27,0** ± 1,3	**-29,4** ± 0,1	**-31,0** ± 0,3	**-29,9** ± 0,5	**-32,6** ± 3,0	**-27,8** ± 0,1	**-27,0** ± 0,4	**-25,0** ± 0,4	**-29,6** ± 0,5
ai-15:0	**-29,5** ± 0,5	**-31,4** ± 0,1	**-28,0** ± 0,3	**-28,1** ± 0,2	**-26,0** ± 1,0	**-30,6** ± 1,2	**-29,2** ± 0,3	**-30,5** ± 0,4	**-30,9** ± 0,3	**-33,2** ± 3,1	**-27,5** ± 0,1	**-29,8** ± 0,1	**-24,3** ± 0,4	**-32,8** ± 0,3
i-17:0	**-29,6** ± 0,3	**-28,7** ± 0,2	**-28,9** ± 0,0	**-29,5** ± 0,3	**-22,7** ± 0,2	**-25,6** ± 2,8	**-29,7** ± 0,5	**-30,3** ± 0,3	**-29,5** ± 0,1	**-29,7** ± 0,9	**-28,7** ± 0,1	**-28,3** ± 0,5	**-27,7** ± 0,3	**-28,8** ± 0,4
17:0	-	-	-	-	**-31,2** ± 1,5	**-28,9** ± 0,0	**-29,8** ± 0,2	**4,6** ± 0,0	**-32,6** ± 0,7	**-35,3** ± 3,8	-	-	**-31,6** ± 0,4	-
16:1ω7	**-28,3** ± 0,1	**-32,3** ± 0,2	**-29,1** ± 0,7	**-31,7** ± 0,1	**-21,3** ± 2,2	**-30,1** ± 1,0	**-29,6** ± 0,8	**-32,8** ± 0,4	**-27,0** ± 0,6	**-33,2** ± 0,3	**-27,5** ± 0,2	**-29,1** ± 0,7	-	**-30,0** ± 0,5
18:1ω9	**-27,5** ± 0,3	**-26,3** ± 0,5	**-27,9** ± 0,4	**-27,6** ± 0,2	**-31,3** ± 0,8	**-26,6** ± 0,2	**-29,2** ± 0,5	**-28,9** ± 0,4	**-28,9** ± 2,6	**-30,3** ± 3,0	**-29,4** ± 0,4	**-24,7** ± 0,4	-	**-27,1** ± 0,7
18:1ω7	**-26,6** ± 0,1	**-27,2** ± 0,1	**-27,1** ± 0,1	**-27,9** ± 0,5	**-29,3** ± 0,4	**-26,9** ± 0,0	**-29,6** ± 0,0	**-30,2** ± 0,1	**-27,7** ± 1,3	**-32,2** ± 1,7	**-28,2** ± 0,3	**-26,3** ± 0,5	-	**-27,8** ± 0,2
14:0	**-33,6** ± 0,1	**-33,8** ± 0,2	**-30,3** ± 0,2	**-32,7** ± 0,1	**-27,7** ± 6,0	**-33,2** ± 3,0	**-33,0** ± 0,2	**-33,4** ± 0,0	**-32,6** ± 0,3	**-35,1** ± 0,5	**-30,7** ± 0,2	**-33,5** ± 0,1	**-27,1** ± 0,5	**-32,1** ± 0,3
16:0	**-30,2** ± 0,4	**-30,0** ± 0,4	**-28,3** ± 0,1	**-31,4** ± 0,0	**-27,7** ± 1,6	**-32,5** ± 1,7	**-30,9** ± 0,0	**-31,9** ± 0,3	**-29,5** ± 0,5	**-34,1** ± 0,4	**-28,3** ± 0,1	**-31,0** ± 0,1	**-24,1** ± 0,3	**-30,2** ± 0,2
18:0	**-28,8** ± 0,2	**-29,3** ± 0,1	**-28,7** ± 0,1	**-28,8** ± 0,5	**-29,6** ± 0,3	**-28,3** ± 0,3	**-30,3** ± 0,4	**-30,1** ± 0,7	**-30,0** ± 1,5	**-30,6** ± 0,9	**-28,6** ± 0,1	**-28,0** ± 0,1	**-26,8** ± 0,5	**-30,4** ± 0,1
20:0	**-33,0** ± 0,1	**-29,4** ± 0,6	**-30,9** ± 0,2	**-29,9** ± 0,2	**-30,8** ± 1,9	**-26,8** ± 0,6	**-30,3** ± 0,4	**-30,3** ± 0,5	**-31,1** ± 0,6	**-29,5** ± 0,5	**-29,8** ± 0,2	**-28,2** ± 0,3	**-32,8** ± 0,5	**-31,7** ± 0,3
22:0	**-32,1** ± 0,1	**-35,1** ± 0,3	**-32,6** ± 0,2	**-32,5** ± 0,2	**-33,1** ± 3,2	**-30,5** ± 0,8	**-29,6** ± 0,5	**-32,4** ± 0,5	**-33,2** ± 0,0	**-33,4** ± 0,7	**-32,3** ± 0,3	**-31,7** ± 0,5	**-32,6** ± 0,3	**-32,0** ± 0,8
24:0	**-32,1** ± 0,6	**-34,3** ± 1,6	**-32,2** ± 1,0	**-30,1** ± 0,4	**-31,4** ± 3,7	**-27,7** ± 1,4	**-30,9** ± 0,4	**-30,9** ± 0,3	**-31,8** ± 0,8	**-30,6** ± 0,2	**-30,8** ± 0,2	**-28,9** ± 0,4	-	**-32,0** ± 0,7

[6] These data were received at the end of the redaction of the thesis that is why they are not integrate in the results of this chapter. They will be complemented by the results of $\delta^{13}D_{FA}$ that are currently being acquired. Once all the data will be available, the results and discussion of this chapter will be modified before submission to Organic Geochemistry.

CHAPITRE 7:

Discussion générale

Ce chapitre résume et discute les résultats acquis dans cette thèse en intégrant des données complémentaires acquises dans le cadre du projet Congolobe qui pour certaines sont en cours de publication (Baudin et al., en prep.), et des données de la littérature acquises au niveau du Golfe de Guinée (Figure 7-1). Ainsi il offre une vision à plus large échelle (marge Congo-Angola) de l'intérêt que représente le complexe des lobes à l'échelle de l'éventail sous-marin du Congo et propose des perspectives envisageables à prendre en compte pour les études à venir.

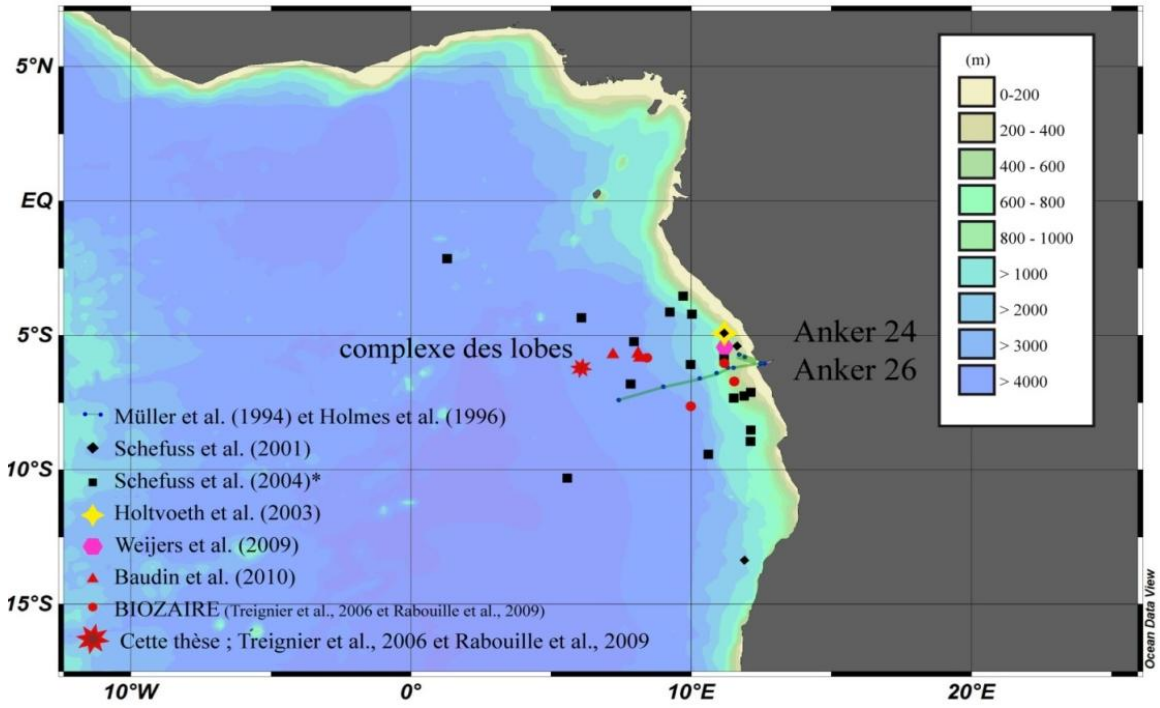


*Figure 7-1. Carte de localisation des différentes études biogéochimiques réalisées à proximité ou dans l'éventail sous marin du Congo. * Hopmans et al. (2004) et Weijers et al. (2014) travaillent sur les mêmes prélèvements que Schefuss et al. (2004). Les sites Anker constituent les références terrestres pour Müller et al. (1994), Holmes et al. (1996), Schefuss et al. (2004) et Hopmans et al. (2004).*

Jusqu'à présent, un nombre assez limité d'études porte sur la caractérisation de la MO contenue dans les sédiments récents et anciens de l'éventail sous marin du Congo. La carte ci-dessus (Figure 7-1) présente la localisation de certaines zones échantillonnées qui sont discutées dans ce chapitre. Il est intéressant de noter que la plupart des études antérieures se sont concentrées à proximité des côtes africaines. Ces études concernent principalement les évolutions temporelles des apports fluviatiles et particulaires du fleuve Congo au cours des périodes climatiques du Quaternaire (Schefuss et al., 2001 ; Holtvoeth et al., 2003 ; Weijers et

al., 2009). Parmi les études effectuées le long d'un transect côte-large (Müller et al., 1994 ; Holmes et al., 1996 ; Schefuss et al., 2004 ; Hopmans et al., 2004), celles de Schefuss et al. (2004) et Hopmans et al. (2004) permettent d'avoir une idée des apports et des sources de MO modernes (i. e. Holocène) à l'ensemble de ce système sédimentaire. Les études effectuées durant les projets BioZaïre et Zaïango le long du chenal actif (en rouge, Figure 7-1) traitent aussi de ces apports récents, mais surtout des apports turbiditiques au système chenal levée actif (Treignier et al., 2006 ; Rabouille et al., 2009 ; Baudin et al., 2010).

7.1 Teneurs et origines du carbone organique dans les sédiments

7.1.1 Les concentrations en carbone organique

Les différents sites échantillonnés durant Congolobe présentent des sédiments riches en C_{org} (Figure 7-2). Les teneurs moyennes des sédiments superficiels récents sont comprises entre 2,9 et 3,9 % (chapitre 5). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par Rock Eval sur des carottes longues prélevées aux mêmes sites (SITE A : C_{org} = 3,3 ±0,8 % ; SITE F : C_{org} = 3,6 ±0,8 % ; SITE B : C_{org} = 2,9 ±0,8 % ; Baudin et al., en prep.). Le site E, est caractérisé par une valeur intermédiaire moyenne de 1,6%. Ce plus faible pourcentage s'explique par la transition (gradient temporel, Figure 7-2) entre les apports turbiditiques (plus riches en C_{org}) qui remontent au dernier maximum glaciaire et les apports marins (moins riches en C_{org} plus dégradés qui dominent en ce site depuis le LGM).

Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles précédemment mesurées au sein de l'éventail (Mollenhauer et al., 2004 ; Schefuss et al., 2004). Près de l'embouchure du fleuve Congo, les concentrations en C_{org} sont d'environ 5 % et s'expliquent par la production planctonique qui est renforcée au niveau des zones d'upwellings (Schneider et al., 1994). Elles sont aussi très élevées dans les sédiments de surface déposés depuis l'Holocène dans l'éventail du Congo, mais restent néanmoins inférieures aux valeurs relevées dans la zone de l'upwelling du Benguela qui est située plus au sud de l'éventail (C_{org} > 20 % ; Schefuss et al., 2004). Les dépôts turbiditiques et marins enfouis sont aussi caractérisés par des

concentrations en C_{org} élevées. Par exemple, des sédiments déposés au cours du Quaternaire renferment entre 0,8 et 4,2 % de C_{org} (Holtvoeth et al., 2003 ; Weijers et al., 2009). Les dépôts remontant à l'Oligocène (Chattien, 28 à 23 Ma) présentent des concentrations similaires, comprises entre 0,4 et 4 % (Deniau et al., 2010). En définitive, les concentrations au sein de l'éventail restent remarquablement similaires à celles du complexe des lobes. Cette tendance est d'autant plus marquée si l'on prend en compte l'origine de la MO.

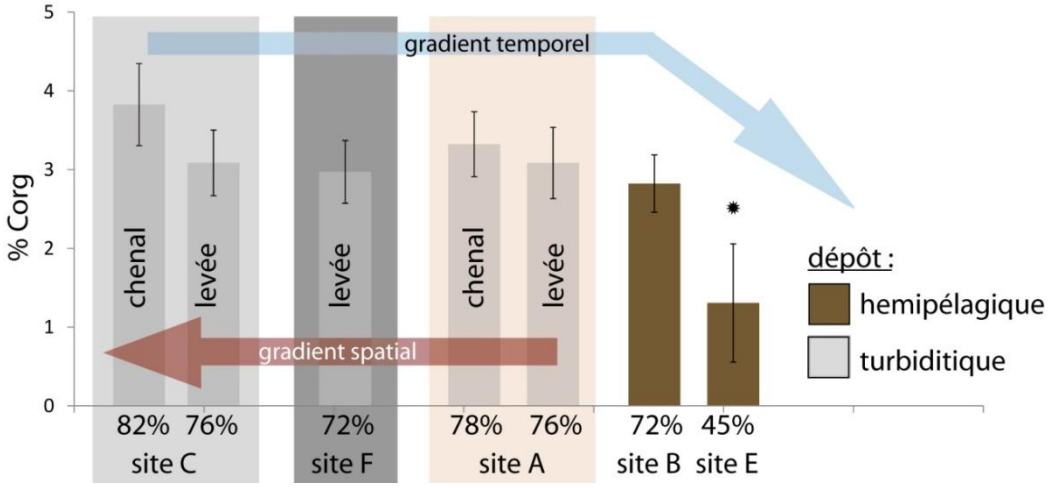


*Figure 7-2. Teneurs en C_{org} et contributions terrestres des sédiments superficiels prélevés à différents sites du complexe des lobes récent et déconnecté (site E). Les notions de gradients sont figurées par des flèches. Le gradient temporel montre la transition des apports. Le gradient spatial pourrait expliquer que les concentrations au site C soient supérieures. *Le site E présente des $\%C_{org}$ et des $\delta^{13}C_{org}$ significativement différents de ceux de tous les autres sites.*

7.1.2 Les sources de matière organique dans les sédiments

La confrontation des données acquises au Pool Malebo ($\delta^{15}N$, $\delta^{13}C_{org}$, C/N, ^{137}Cs, AG) avec celles des lobes a permis de caractériser trois sources de MO communément rencontrée au sein de l'éventail: de la MO associée aux particules fines dérivant des sols, des débris végétaux et de la MO marine très altérée.

7.1.2.1 Choix du « end-member » terrestre

Le site Pool Malebo a été considéré comme référence terrestre tout au long de cette thèse soit au travers de la littérature soit au travers de nos propres analyses. Un modèle de mélange

binaire basé sur le $\delta^{13}C_{org}$ a permis d'estimer les contributions terrigènes dans les sédiments (chapitre 5). Cette approche est largement discutée par Holtvoeth. (2004) et Weijers et al. (2009) qui ont soulevé les limites de l'utilisation d'une seule référence terrestre et d'un modèle de mélange binaire. Jusqu'à présent les auteurs considéraient un $\delta^{13}C_{org}$ spécifique des plantes en C3 égale à -26,7 ‰ (Mariotti et al., 1991) dont l'utilisation sous estimait la contribution terrigène dans les sédiments anciens de l'éventail. L'utilisation de cette référence ne rendait pas compte du caractère hétérogène du COP délivré par le fleuve Congo. Le COP du fleuve est composé à plus de 80 % par du carbone provenant de l'érosion des sols (fraction fine) et à environ 20 % par du carbone dérivant de débris végétaux plus grossiers (Spencer et al., 2012). De plus, il a été démontré récemment qu'environ 2% de carbone fossile était associé à ce COP (Galy et al., 2015). Caractériser ce dernier pool aurait nécessité des analyses de ^{14}C supplémentaires cependant il reste négligeable comparé à la fraction caractérisée.

Les fractions « sol » et « plante en C3 » ont donc été prises en compte dans cette thèse. Le $\delta^{13}C_{org}$ a été recalculé pour le Pool Malebo à partir des résultats acquis sur les fractions particulaires fines et grossières (Spencer et al., 2012 ; chapitre 4). Cette approche a montré qu'au moins 70 % de MO terrestre sont contenus dans les sédiments récents (Figure 7-2) et reste à mon sens tout à fait valable. Les contributions terrestres calculées sont similaires à celles calculées à partir des variables Rock-Eval (voir le chapitre suivant pour la définition des variables IH et IO ; Baudin et al., en prep.). De plus, ces résultats sont cohérents avec les observations de palynofaciès, les indices de BIT index très élevés et la composition en AG des sédiments.

La relation exponentielle obtenue entre le $\delta^{13}C_{org}$ et le $\%C_{org}$ dans les sédiments des lobes a permis de discuter de l'hétérogénéité du COP délivré par le fleuve et surtout de l'évolution du signal terrestre vers un signal marin par le processus de dilution (chapitre 5, Figure 7-3). Cette évolution est similaire pour les concentrations en AG > 24C (chapitre 6, Figure 7-3) ce qui suggère qu'ils sont exportés suivant les mêmes conditions et qu'ils subissent les mêmes transformations biogéochimiques. Aussi, ils posent la question de l'origine des AG > 24C qui semblent dériver à la fois des sols et des débris.

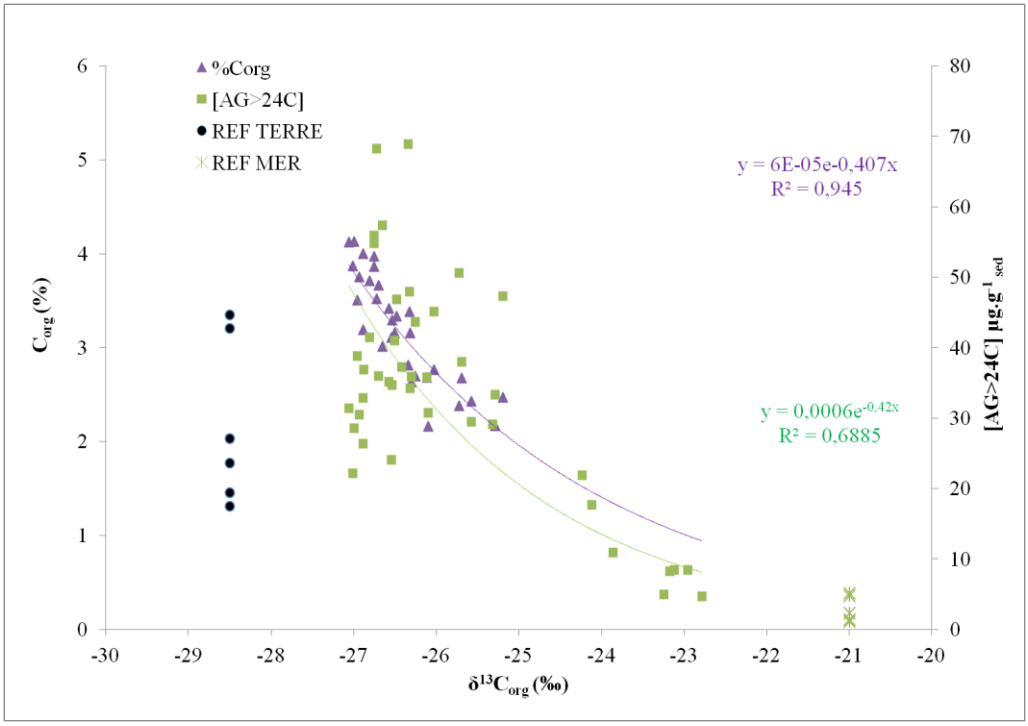


Figure 7-3. Illustration de la similitude des relations exponentielles obtenues entre le %C_{org} et les AG > 24C avec le $\delta^{13}C_{org}$ des sédiments. Les références marines et terrestres sont données à titre indicatif. Elles correspondent aux concentrations en AG > 24C mesurées en fonction de la valeur isotopique déterminée pour la MOP du fleuve et pour la MOP marine.

En considérant les équations obtenues, et les valeurs de référence du $\delta^{13}C_{org}$ marin du Golfe de Guinée (-21 ‰) et du $\delta^{13}C_{org}$ recalculé pour le Pool Malebo à partir des résultats acquis sur les fractions fines et grossières (-28,5 ‰, Spencer et al., 2012) des valeurs de % C_{org} réalistes peuvent être calculées :

$$\% \, C_{org} = 0{,}00006 \, e^{-0{,}407 \times \delta 13Corg}$$

% C_{org} (marin) = 0,3 % ➔ Des teneurs en C_{org} du même ordre de grandeur caractérisent les sédiments pélagiques du Golfe de Guinée (Fischer et al., 1998 ; Schefuss et al., 2004).

% C_{org} (Congo) = 6,5 % ➔ La valeur ici calculée est très similaire à la concentration en COP apportée par le Congo par les deux fractions combinées (i. e. 7,1%, Spencer al., 2012).

De même, le calcul de la concentration en AG > 24C donne :

$$[AG \geq 24\ C] = 0{,}0006\ e^{-0{,}42 \times \delta 13Corg}$$

[AG ≥ 24 C] (marin) = 4,1 µg.g$^{-1}_{sed}$ ➔ Cette concentration calculée est relativement faible, ce qui est en accord avec la composition de sédiments ou l'influence des apports terrestres est limitée. Elle est du même ordre de grandeur que celles caractérisant certains sédiments non soumis à l'influence turbiditique dans l'éventail (Schefuss et al., 2004).

[AG ≥ 24 C] (Congo) = 94,8 µg.g$^{-1}_{sed}$ ➔ Cette valeur reste supérieure (2 à 3 fois) aux concentrations en AG ≥ 24 C mesurées sur les échantillons de sol du Pool Malebo (chapitre 5). Ces plus faibles concentrations pourraient en partie s'expliquer par le phénomène de dilution par la phase minérale[7]. Des analyses granulométriques faites sur ces échantillons aurait permis une meilleure comparaison des résultats mais n'a pas été possible. La PLS-DA a montré que l'échantillon lit du fleuve Congo avait une composition en AG la plus similaire à celle des échantillons des lobes et qu'il pourrait constituer une référence terrestre bien adaptée à l'étude des transferts turbiditiques des AG vers le complexe des lobes (chapitre 5). Cette référence qui constituerait au moins 10 % du matériel exporté par le fleuve (Meade, 1996) peut être considérée en termes de composition mais pas en termes de concentrations. Sachant que la fraction majoritaire de la MO exportée dans le canyon est en suspension, il reste à déterminer les concentrations en AG ≥ 24 C des fractions fine et grossière. Ainsi, en intégrant les résultats obtenus sur ces fractions aux futures études, des modèles de mélange robustes pourront être considérés pour l'éventail du Congo.

7.1.2.2 Les sources de matière organique mises en évidence par le Rock-Eval

Trois paramètres obtenus par l'analyse Rock Eval permettent de caractériser l'origine et la maturité de la MO (Espitalié et al., 1985). Il convient de les définir :

- L'index d'hydrogène, (IH en mg HC.g^{-1} COT) informe sur la quantité de composés hydrocarbonés par g de COT et qui résulte principalement du craquage du kérogène et

[7] Les échantillons de sol du Pool Malebo étaient enrichis en silt et en sable comparé aux sédiments de lobes.

de certains composés extractibles lourds. Sa valeur dépend de la teneur en COT, du type de MO et de son état d'évolution.

- L'index d'oxygène, (IO en mg $CO_2.g^{-1}$ COT) exprime la quantité de composés oxygénés par g de COT. Comme pour l'IH, il est fonction du COT, du type de MO et de son degré de maturation.
- La température maximale de pyrolyse, T_{max} (°C) renseigne sur le degré de maturation de la MO. Elle dépend du nombre et du type de liaisons chimiques qui composent les kérogènes. Plus la MO est évoluée, plus la température de pyrolyse doit être élevée pour rompre ces liaisons, ainsi T_{max} est reliée à la cinétique de craquage de la MO et renseigne sur son type (Espitalié et al., 1985).

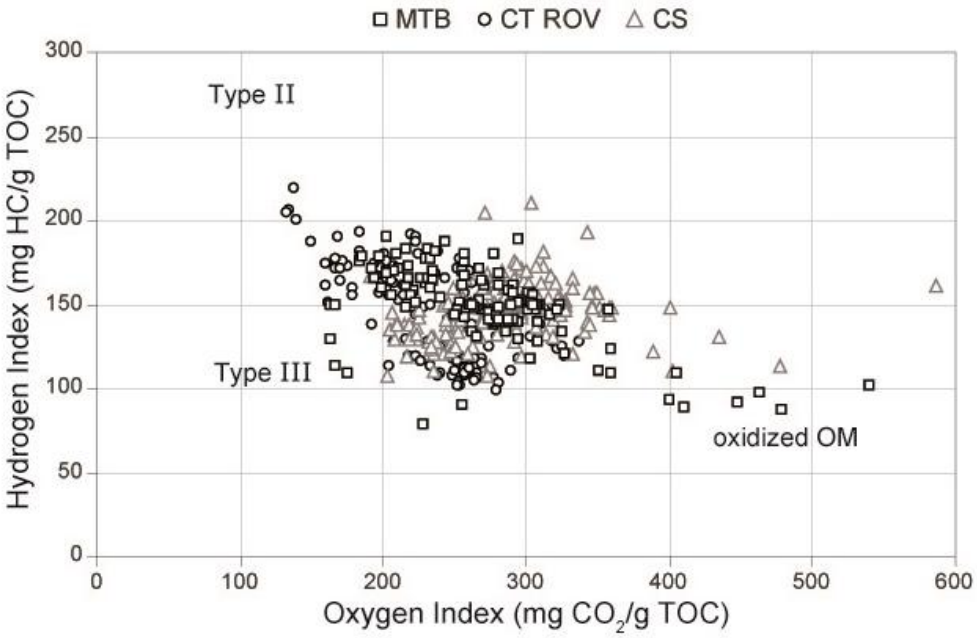


Figure 7-4. Diagramme IO/IH illustrant les trois types de MO identifiés dans les sédiments des lobes par l'approche Rock-Eval (Baudin et al., en prep.) à différentes échelles (carrés: MTB échelle centimétrique ; triangles : CS échelle métrique ; ronds : CT ROV échelle centimétrique).

En combinant les valeurs d'IH et d'IO dans un diagramme, l'origine de la MO a pu être facilement caractérisée dans les sédiments des lobes (Figure 7-4). Cette MO consiste en un mélange de type II (planctonique), de type III (débris continentaux) et de MO très oxydée, non caractérisable par la simple approche Rock-Eval. Ce matériel très oxydé correspond aux sédiments de surface du site E (IO compris entre 350 et 550 mg CO2.g COT) d'origine

marine (chapitre 6). Les valeurs de T_{max} mesurées dans les sédiments sont faibles et comprises entre 350 et 430°C (Baudin et al., en prep.), indiquant que cette MO n'a pas connu de forte maturation thermique, ce qui est en accord avec le caractère récent des sédiments. Cette étude reste complémentaire aux chapitres 5 et 6 et confirme les différentes conclusions apportées dans cette thèse relatives à l'origine et à la distribution de la MO dans un système sédimentaire.

7.1.2.3 Les sources de matière organique mises en évidence par les acides gras

Les AG se sont révélés bien adaptés à l'étude de ce système sédimentaire récent. Leur utilisation a permis d'aller plus loin dans la caractérisation des sources de MO. En plus de confirmer l'origine terrigène de la MO, la confrontation des données d'AG par des approches multivariées suggère (1) que la source turbiditique principale qui alimente le complexe des lobes provient du lit du fleuve et (2) que le complexe des lobes reste largement déconnecté de la colonne d'eau expliquant que les apports marins labiles y soient limités (chapitre 5).

Afin d'accompagner cette discussion, une comparaison des résultats obtenus après extractions des AG libres et combinés sur quatre échantillons prélevés au site C (carotte WACS-C-MTB-04) a été réalisée. En laboratoire, on différencie ces deux groupes d'AG par les méthodes d'extraction distinctes requises pour les étudier (chapitre 2, section 2.5.2.1). Alors que les AG libres sont directement extractibles dans les solvants organiques, les AG combinés et fortement liés à la fraction insoluble nécessitent une hydrolyse acide ou basique pour leur extraction (Sun et Wakeham, 1999 ; Wakeham, 1999 ; Killops et Killops, 2005). Dans un contexte environnemental, ils peuvent être considéré pour discuter l'origine et le devenir des AG (Cranwell, 1981 ; Sun et al., 1998 ; Shi et al., 2001 ; Hoefs et al., 2002) même si les interprétations doivent prendre en compte la définition de base qui ne les distingue que par leur procédés distincts d'extraction (Wakeham, 1999). En général, la fraction libre caractérise une MO fraiche qui n'a pas encore subit de dégradation diagénétique et qui n'est donc pas encore incorporé dans la matrice organo-minérale complexe des sédiments et/ou des sols. Les AG de cette fraction peuvent dériver du compartiment planctonique et végétal (Shi et al., 2001 ; Zhang et al., 2014). A l'inverse, la fraction des AG combinés contient principalement

les molécules dérivant du compartiment bactérien (AG combinés à des amides par exemple ; Zhang et al., 2014) ce qui est concordant avec nos résultats (Figure 7-5). Lors des processus de diagénèse, d'enfouissement et d'humification, les concentrations en AG libres tendent à diminuer alors que les concentrations en AG combinés augmentent (Cranwell, 1981). Par exemple, Wakeham. (1999) a observé que lors de la sédimentation dans la colonne d'eau, le pool de lipides libres diminuait, et en contrepartie le pool de lipides combinés associés aux particules augmentait. Seuls les AG susceptibles d'apporter des informations sur la distinction entre MO marine et terrestre sont abordés dans la discussion suivante.

Les apports terrestres:

La contribution importante des AG ≥ 24 C spécifique des débris végétaux (30 à 40 % des AG totaux) est indéniable dans les sédiments (chapitre 5). Une première lecture des données isotopiques obtenues sur le C24 :0 (-34,3± 1 ,6 ‰ < $\delta^{13}C_{C24:0}$ < - 27,7± 1,4 ‰, données supplémentaires n°3, Table 6-7, chapitre 5[8]) soutient une origine terrestre de plantes en C3 pour ce composé (Rieley et al., 1991 ; Canuel et al., 1997 ; Shi et al., 2001). La présence de ces AG dans la fraction des AG libres (Figure 7-5) argumente en faveur de leur présence dans les débris végétaux et non pas dans les sols. Des *n*-alcanes, *n*-alcanols et AG à longues chaîne spécifiques des cires épicuticulaires des végétaux ont précédemment été identifiés dans les sédiments de surface de l'éventail (Schefuss et al., 2004). Une analyse détaillée de la composition isotopique des *n*-alcanes a révélé qu'ils dérivaient des plantes en C3 et qu'ils étaient principalement acheminés par le panache du fleuve Congo, ce qui reste concordant avec les signatures obtenues sur les AG ≥ 24 C. Une source supplémentaire de *n*-alcanes dérivant des plantes en C4 est toutefois apportée par les poussières atmosphériques. Néanmoins, une conclusion importante de cette étude est que les contributions des plantes en C4 sont négligeables dans les sédiments de l'éventail. Elles n'ont pas d'influence sur le $\delta^{13}C$ global du sédiment, confirmant ainsi qu'elles ne sont pas nécessaires à prendre en compte dans les modèles de mélanges appliqués à l'éventail.

[8] Ces données sont renseignées à titre indicatif. Elles ont été reçues dans les derniers jours de rédaction du manuscrit ce pourquoi elles ne sont que très peu discuté. Elles seront prochainement complétées par les résultats des analyses de $\delta^{13}D_{AG}$ qui sont en cours d'acquisition. Elles alimenteront les résultats et la discussion du chapitre 5 avant soumission à *Organic Geochemistry*.

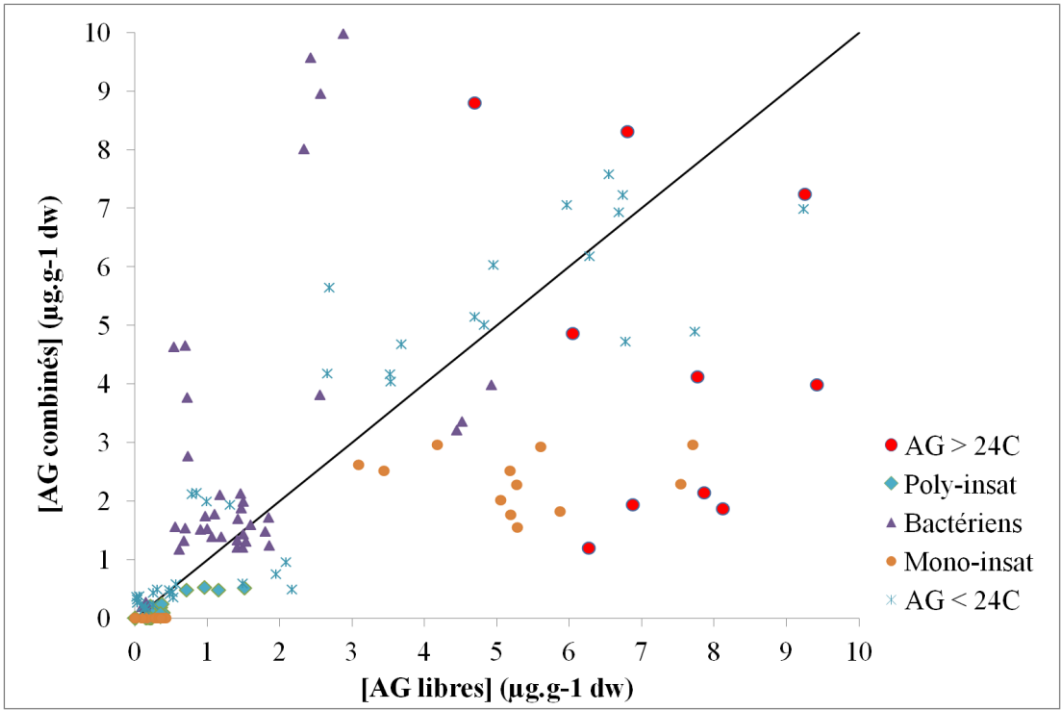


Figure 7-5. Comparaison des concentrations en AG libres et combinés obtenues sur quatre échantillons (site C).

Le C18 :2ω6cis a été identifié dans la plupart des sédiments analysés. Son origine terrigène semble être confirmée, par contre, il reste difficile de déterminer s'il dérive des cires ou des champignons. Il est présent à la fois dans la fraction libre (env. 2/3) et combinée (env. 1/3), montrant qu'il peut facilement être recombiné dans des structures moléculaires plus complexes et ainsi résister à la dégradation. Cet AG semble relativement préservé dans la carotte longue (Figure 7-9).

<u>Les apports planctoniques :</u>

L'utilisation des AG a révélé la présence de certaines sources insoupçonnables par les approches globales telles que des apports marins frais illustrés par la présence d'AG polyinsaturés (chapitre 5). Généralement, ces composés sont très vite dégradés lors du transfert vers les sédiments profonds (Wakeham et al., 1997) ce qui suggère qu'ils ont été apportés rapidement, certainement par un courant de turbidité . La présence de ces composés dans la fraction des AG libres (Figure 7-5) confirme leur fraicheur et suggère qu'ils n'ont pas encore subit de dégradation importante (Sun et Wakeham, 1999). Des AG dérivant des diatomées (C20:5ω3) et des dinoflagellés (C22:6ω3) ont été identifiés à l'entrée du complexe

des lobes (Site A, chapitre 6). Ces AG polyinsaturés sont présents en abondance dans les eaux de surface, en accord avec les assemblages planctoniques présents dans le golfe de Guinée. Des stérols dérivant des diatomées (diatomstérol, fucostérol), des dinoflagellés (dinostérol), et du compartiment planctonique en général : haptophytes – dinoflagellés - diatomées (cholestérol) ont déjà été identifiés au sein de l'éventail (Schefuss et al., 2004). Ces composés dérivent principalement du panache du fleuve et ont été déposés par la sédimentation marine, à l'inverse de nos résultats.

Le chapitre 6 discute la présence du C18:1ω7 et du C16:1ω7 qui peuvent refléter une origine planctonique (dinoflagellés et diatomées respectivement) ou bactérienne. Ces composés sont présents dans la fraction libre, suggérant qu'ils n'ont pas encore été incorporés à la matrice et qu'ils dérivent bien du compartiment planctonique (Figure 7-5). Au site F, le C16:1ω7 est caractérisée par une signature notable relativement élevée (-21,3 ± 2,2 ‰; données supplémentaires n°3, chapitre 6, Table 6-7). Cela va dans le sens d'une origine marine pour ce composé (Canuel et al., 1997). Aux autres sites, il est difficile de trancher entre une provenance de MO marine ou bactérienne. En effet, ces signatures sont proches des signatures isotopiques associées à des bactéries qui auraient consommé de la MO marine (Teece et al., 1999 ; Wang et al., 2008).

L'origine des composés ubiquistes (C14 :0, C16 :0, C18 :0) mérite aussi d'être discuté. Sont-ils terrestres ou marins ? Les AG saturés à courte chaine apparaissent plus abondants dans la fraction combinée, suggérant qu'ils proviennent d'un matériel plus dégradé (Figure 7-5), a priori marin ou dérivant des sols. D'après les données globales, les sédiments de surface du site E portent une signature marine dégradée (chapitre 5). Les signatures isotopiques obtenues sur les AG ubiquistes isolés dans les sédiments de surface de ce site reflètent bien la présence de cette MO marine ($\delta^{13}C_{C14:0}$ = -27,1± 0,5 ‰, $\delta^{13}C_{C16:0}$ = -24,1± 0,3 ‰, $\delta^{13}C_{C18:0}$ = -26,8± 0,5 ‰ données supplémentaires, Table 6-7, chapitre 6) si l'on considère que les lipides dérivant du plancton sont appauvris d'environ -5 à -10 ‰ par rapport à la signature globale de la MOP (Meyers, 1997). Ainsi, si les signatures isotopiques mesurées dans ces sédiments reflètent une origine marine, il semble que les sédiments du complexe récent soient moins impactés par ces apports marins comme en témoignent les $\delta^{13}C_{AG}$ plus négatifs (moyennes calculées pour tous les échantillons du complexe récent: $\delta^{13}C_{C14:0}$ = -32,4± 2,1 ‰, $\delta^{13}C_{C16:0}$ = -30,5± 2,0 ‰, $\delta^{13}C_{C18:0}$ = -29,3± 0,9 ‰ ; données supplémentaires, Table 6-7, chapitre 6).

Le site F présente des signatures moins négatives pour ces composés notables en surface surtout pour le C16 :0 ($\delta^{13}C_{C14:0}$ = -27,7± 6,0 ‰, $\delta^{13}C_{C16:0}$ = -27,7± 1,6 ‰, $\delta^{13}C_{C18:0}$ = -29,6± 0,3 ‰; données supplémentaires n°3, chapitre 6) pouvant témoigner d'une influence marine plus importante à ce site ce qui est en accord avec la discussion du paragraphe précédent.

Quoi qu'il en soit, il reste difficile de trancher sur une origine précise de ces composés pour tous les sites qui semblent dériver d'un mélange de sources marines et terrestres. Les données $\delta^{13}C_{AG}$ seront prochainement couplées avec des mesures de $\delta^{13}D_{AG}$ qui sont en cours d'acquisition. Cette approche devrait permettre de mieux discriminer les AG terrestres des AG marins (Chikaraishi et Naraoka, 2005).

7.1.2.4 Le carbone organique dérivant des sols : une composante principale des sédiments récents et anciens de l'éventail

Les relations exponentielles discutées précédemment permettent d'introduire la notion d'une contribution complexe de différentes sources de C_{org} dans les sédiments dont celle dérivant des sols. La corrélation entre le $\delta^{13}C_{org}$ et les valeurs de BIT index reste aussi informative. Elle a permis de montrer que la plupart du C_{org} contenu dans les sédiments dérive de l'érosion des sols (chapitre 6), ce qui reste logique connaissant la composition du matériel délivré par le fleuve. Cette relation est largement appuyée par la relation positive obtenue entre les activités en ^{137}Cs et le C_{org} au site C (chapitre 5).

En combinant le BIT index, le C/N et le $\delta^{13}C_{org}$ dans un modèle de mélange ternaire, l'évolution temporelle des apports de C_{org} qui dérive des sols, des débris végétaux et du compartiment marin a été étudiée au cours des dernières 20 000 années (Weijers et al., 2009). Tout au long de cette période, le modèle indique que le pool majoritaire de C_{org} délivré à l'océan dérive des sols (38 % à 52 %). Les contributions en débris végétaux au pool de C_{org} sont moindres et restent globalement inférieures aux contributions en C_{org} marin (entre 21 % 28 % et entre 19 % et 37 % respectivement). Cette approche aurait pu être intéressante pour quantifier les différentes sources mais n'a pas été appliquée. A mon sens, elle ne tient pas compte du caractère très hétérogène de la composition en C_{org} et de la taille des débris

végétaux qui sont distribués de manière aléatoire dans les sédiments (section 7.3.3 dans ce chapitre).

Elle s'est avérée utile pour discuter l'évolution climatique des apports du fleuve Congo: En effet, les variations de contributions des différents types de C_{org} sont corrélées à l'évolution des conditions climatiques en Afrique centrale (Holtvoeth et al., 2003 ; Weijers et al., 2009). Durant les périodes de précipitations intenses, le débit du fleuve est plus élevé ce qui entraîne l'augmentation des taux d'érosion et du lessivage des sols. Cela explique l'augmentation des taux d'accumulation de carbone dérivant des sols vers la fin du LGM et au début de l'Holocène (périodes humides) dans les sédiments marins ; et à l'inverse, la diminution de ces taux au Dryas récent (période sèche). Les taux d'accumulation du C_{org} dérivant des débris végétaux ne suivent pas toujours cette tendance et semblent mieux corrélés aux changements de couvert végétal sur le continent. Cette influence des conditions climatiques sur les apports du fleuve Congo à l'éventail est extrapolable au Quaternaire (1,2 Ma ; Schefuss et al., 2001 ; Holtvoeth et al., 2003).

Quelques soient les conditions climatiques, la MO dérivant de l'érosion du bassin versant du fleuve demeure tout de même la principale composante organique des sédiments anciens et récent de l'éventail du Congo (Holtvoeth et al., 2003 ; Hopmans et al., 2004 ; Cooke et al., 2008 ; Weijers et al., 2009 ; Cette thèse). Cette MO très altérée, pourrait être fortement associée à la phase particulaire fine (adsorbée aux mésopores, encapsulée ou piégée dans les interstices des agrégats organo-argileux) et pourrait rester protégée de la dégradation. Cela va conditionner son devenir lors de son transfert vers le complexe des lobes et après son dépôt.

7.2 Etude comparée de l'évolution du signal terrestre avec l'éloignement à la côte.

Les apports en C_{org} marin aux sédiments de surface de tout l'éventail restent très importants même au large alors que les apports de C_{org} terrigène sont limités à l'embouchure et s'amoindrissent significativement avec l'éloignement à la côte (Figure 7-6). Cette tendance a été vérifiée par des mesures de BIT index dans les sédiments de surface. Le BIT index évolue dans le même sens que le $\delta^{13}C_{org}$, suivant un gradient assez constant avec l'éloignement à

l'embouchure (Hopmans et al., 2004 ; Weijers et al., 2014). A l'inverse, les apports en C_{org} marin aux sédiments superficiels de la région des lobes restent négligeables devant les apports terrigènes (point bleu, Figure 7-6).

Cette différence s'explique par deux modalités de transferts distinctes entre l'export turbiditique et l'export à l'ensemble de la marge continentale par le panache du fleuve (Mc Kee et al., 2004 ; Walsh et Nittrouer, 2009). Le long d'un transect embouchure-large, les valeurs de $\delta^{13}C$ augmentent d'environ 6 ‰ (Müller et al., 1994) ce qui reste une tendance généralement observée dans les zones côtières (Hedges et al., 1997).

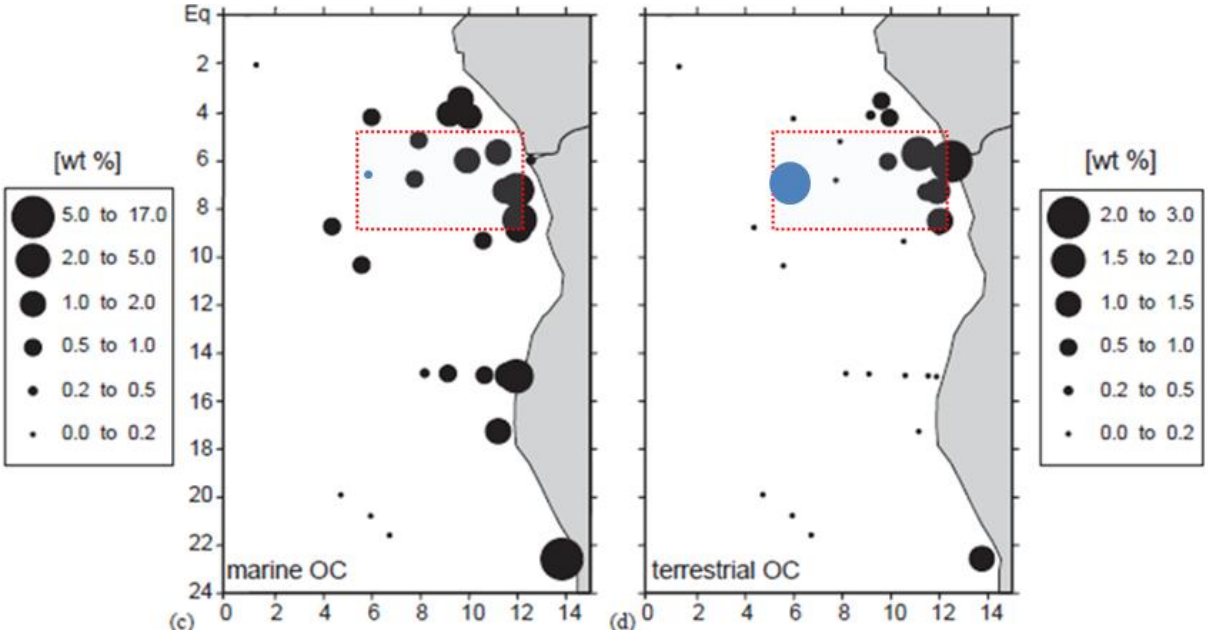


Figure 7-6. Distribution du pourcentage en C_{org} marin (à gauche) et terrestre (à droite) dans les sédiments de surface de l'éventail sous-marin du Congo (cadre en pointillés). Une estimation du pourcentage de C_{org} terrestre et marin calculé sur la base d'un modèle de mélange binaire ($\delta^{13}C$, end-members -27‰ et -20‰), a révélé que les teneurs élevées en C_{org} terrestre restent concentrées dans les zones impactées par le panache du fleuve alors que le C_{org} marin alimente une plus vaste surface. (D'après Schefuss et al., 2004). Les données acquises dans cette thèse on été ajoutées sur la carte en bleu.

Ces modifications démontrent que :

(1) Les dépôts terrigènes du fleuve Congo se font proches des côtes jusqu'à une profondeur d'eau d'environ 700 m, montrant la limite d'impact du panache (Figure 7-6).

(2) Le signal isotopique des apports du fleuve Congo est largement dilué par un ajout de MO marine avec l'éloignement à la côte. Il en est de même pour la composition élémentaire de la MO (Figure 7-6).

(3) Les apports marins sont importants au large (Figure 7-6).

Durant le transit turbiditique, l'évolution de la composition isotopique ($\delta^{13}C_{org}$) de la MO va dans le même sens que ce qui a déjà été observé le long de ce transect cependant elle demeure beaucoup moins marquée (augmentation de 2 ‰, chapitre 5). Ce résultat suggère que l'ajout de MO marine durant le transfert turbiditique est en comparaison nettement moins important. Il peut aussi suggérer que la MO marine qui alimente les sédiments terrigènes est appauvri en ^{13}C, hypothèse logique étant donné son état de dégradation. Ce résultat peut aussi suggérer que les turbidites sont des sources enrichies en MO terrigène en comparaison du panache, hypothèse qui reste valable au vue des travaux de Treignier et al. (2006). En effet, en comparant la composition en alcools linéaires entre (1) des particules en suspension dérivant du panache, (2) des particules turbiditiques, (3) des sédiments déposés avant et (4) après un évènement turbiditique sur une levée, les auteurs ont montré que :

(1) Les turbidites représentent une source importante d'alcool à longues chaînes (terrestre) pour le système chenal-levée en comparaison des quantités délivrées par les particules qui sédimentent du panache (environ 6 fois plus).

(2) Les sédiments déposés après le passage du courant portent l'empreinte de l'évènement. Ils contiennent des quantités d'alcools à courtes et longues chaînes similaires à celles du matériel récolté dans le courant de turbidité et sont enrichis en alcools à longues chaînes.

Ces différences de composition et de concentrations tendent à montrer, encore une fois que la dilution par la MO marine est limitée lors du transfert turbiditique.

L'évolution de la composition élémentaire de la MO (C/N) et celle du $\delta^{15}N$ est apparue plus difficile à appréhender car elle ne va pas dans le sens d'une dilution par ajout de MO marine. En effet, l'étude de Müller et al. (1994) a bien montré que les valeurs de C/N diminuaient d'environ 6 avec le large, alors que dans le cas du transfert turbiditique les valeurs de C/N augmentent d'environ 2 à 5. L'évolution du $\delta^{15}N$ le long du transect est aussi peu significative

(Holmes et al., 1996) mais plus prononcée que dans le cas du système actif ou aucune évolution du $\delta^{15}N$ n'a été constatée durant le transfert turbiditique (chapitre 5).

Dans la colonne d'eau, la dégradation des composés organiques azotés (acides aminés, peptides) peut modifier drastiquement le C/N. Par exemple, des amines aliphatiques dérivant des algues marines et des produits de dégradation et d'excrétion issus de l'activité métabolique des métazoaires et des bactéries (Lee, 1988) entrent dans la composition de la MO. Dans le cas où ils seraient dégradés plus vite que les composés carbonés, ce processus mènerait conjointement à une augmentation du rapport C/ N, ce qui irai dans le sens de nos résultats (chapitre 5). Cette idée ne peut pas être considérée seule, car, la contribution des amines au sédiment n'impacte pas significativement les valeurs de C/N et tendrait même à les diminuer (Lee et Olson, 1984).

Sur le continent, Spencer et al. (2012) suggèrent que la MO azotée (biomasse bactérienne et produits de dégradation) est fortement associée à la matrice minérale et qu'elle est relativement bien protégée de la reminéralisation. Lors du processus d'humification dans les sols et la diagénèse, la dégradation de molécules labiles ainsi que des réarrangements moléculaires en molécules plus complexes de type géomacromolécules peuvent augmenter le caractère réfractaire de la MO. Par exemple, l'encapsulation est un mécanisme de protection reconnu dans les sols qui pourrai protéger certains composés labiles azotés notamment des protéines, des peptides ou des chitines adsorbés à la surface des particules (chapitre 2, section 4. 2 ; Knicker et al ., 2004). En effet, lors de la diagénèse, l'encapsulation mène à la formation de molécules azotées très réfractaires au sein des acides humiques. Les amides, qui sont des produits de dégradation de la MO azotée font partie de ces molécules réfractaires. Les amides ont été identifiés comme des composés très résistants à la dégradation sur le long terme, à la fois dans les sols et les sédiments (Knicker et al., 2004). Ainsi, dans le cas d'une dégradation limitée du pool terrigène azoté, une explication peut être proposée. L'augmentation du rapport C/N pourrait être expliquée par un ajout significatif de MO dégradée durant le transit. Cette MO pourrait dériver d'une fraction marine très dégradée (azote organique) durant le transit qui présenterait des C/N plus élevés que ceux des sols. Cette matière pourrait dériver de la sédimentation du panache, voir même de l'exhumation des sédiments enfouis par l'érosion des flancs du chenal, lors du passage d'un courant de turbidité. Les résultats obtenus sur les palynofaciès et sur les AG a bel et bien démontré que si MO marine il y a, elle est en grande

partie très dégradée. Distinguer les processus de dégradation des processus de dilution par la MO marine reste tout de même un challenge pour ce système.

L'étude de Treignier et al. (2006) nous éclaire quelque peu sur cette question. Les auteurs ont montré que les alcools acheminés par les turbidites présentent un état de dégradation assez important, mais surtout très différent de celui des particules en suspension provenant du panache qui serait certainement liée à leur origine et aux modifications biogéochimiques que subissent les particules en milieu continental ou marin. La comparaison des taux de dégradation des alcools à longue chaîne et à courte chaîne entre l'arrivée d'un courant de turbidité et après le dépôt dans les sédiments illustre bien cette différence de réactivité dépendante de l'origine de la MO. Les *n*-alcools à courtes chaînes (marins) sont dégradés à 92 % alors que les *n*-alcools à longue chaîne (terrestres) sont dégradés à 47 %. La présence de MO amorphe marine en abondance dans les sédiments du système actif va dans le sens de ces résultats (chapitre 5; Baudin et al., 2010). Déterminer l'âge et l'origine (panache, érosion des flancs du chenal actifs, courants de fond sur le plateau) de cette MO marine pourrait apporter des arguments en faveur de cette hypothèse.

Les similitudes de composition et de concentration de la MO entre le complexe des lobes et les sédiments des levées localisés en amonts sur le chenal actif (Baudin et al., 2010; chapitre 5) indiquent que les modifications biogéochimiques du matériel turbiditique se produisent à une profondeur d'eau inférieure à 4000 m et à plus de 300 km en amont de l'entrée du complexe des lobes. Afin d'obtenir des informations plus précises sur ces modifications biogéochimiques et de maitriser le couplage entre processus de dégradation et de dilution, l'effort d'échantillonnage spatio-temporel le long du chenal actif devra combiner des pièges à particules et des prélèvements de sédiments (cf. l'approche de Treignier et al., 2006).

7.3 Homogénéité de la distribution de la MO dans le complexe des lobes: une question d'échelle?

7.3.1 La distribution des paramètres globaux de la MO dans les sédiments à l'échelle du complexe.

Les paramètres géochimiques globaux (%C_{org}, C/N, $\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{15}N$) sont distribués de façon homogène dans les sédiments des lobes (chapitre 5). La Figure 7-4 démontre que c'est aussi le cas pour les variables Rock-Eval déterminées dans les carottes longues et courtes. Cette tendance qui avait déjà été observée dans les sédiments associés au système actif de l'éventail sous-marin du Congo (Baudin et al., 2010) peut s'expliquer par l'homogénéité granulométrique de l'ensemble du complexe. Ainsi, aucune relation claire entre paramètres physiques et géochimiques n'a été établie jusqu'à présent dans les sédiments prélevés par le carottier multitube (Figure 7-7).

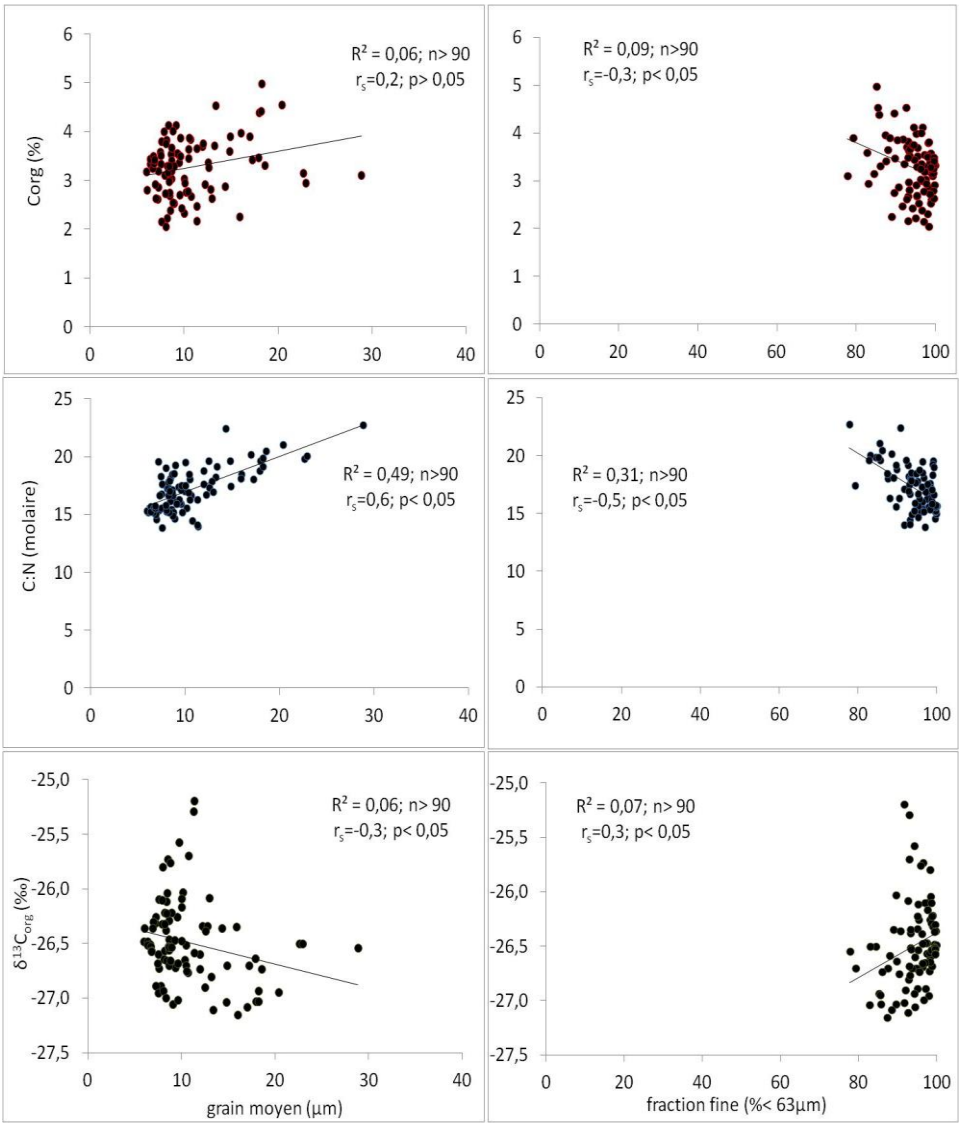


Figure 7-7. Relations entre le % C_{org}, le rapport C :N et le $\delta^{13}C_{org}$ et les caractéristiques granulométriques des sédiments (le grain moyen à gauche et le % de fraction fine à droite).

Une certaine hétérogénéité granulométrique et géochimique est tout de même observable à l'échelle des carottes longues (Figure 7-8 et Figure 7-9). La Figure 7-8 associe l'évolution du %C_{org} dans la colonne sédimentaire aux faciès sédimentaires décrits sur les carottes longues aux sites A, F et B (Baudin et al., en prep.).

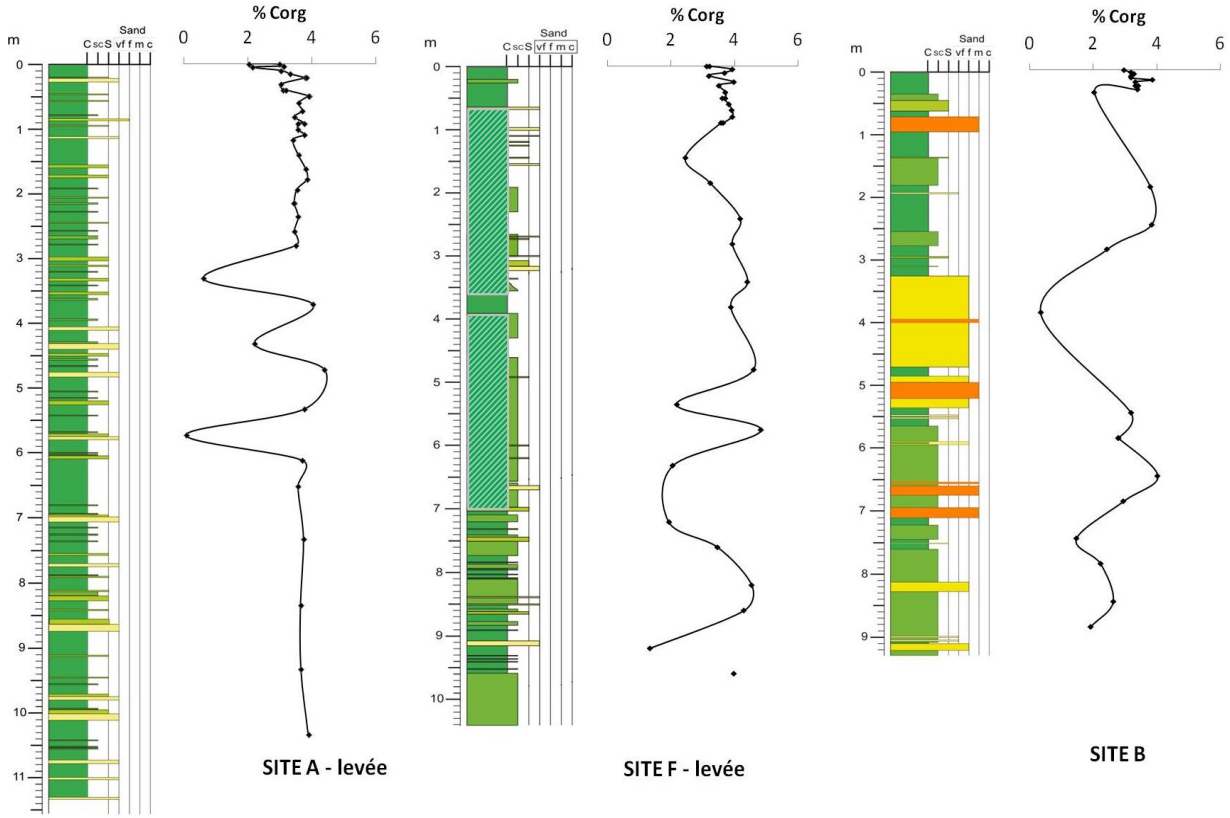


Figure 7-8. Distribution des faciès sédimentaires et du % C_{org} dans des carottes longues prélevées aux sites A, F et B (d'après Baudin et al., en prep.).

Des chutes brutales de % C_{org} sont associées à des faciès plus grossiers dans ces carottes montrant encore une fois que la plupart de la MO dans ce système est associée aux faciès silto-argileux. L'absence de différences significatives lors de la comparaison des paramètres géochimiques entre la majorité des sites rend compte de la distribution homogène à l'ensemble du système et est reliée à ces dépôts turbiditiques. Seuls les % C_{org} obtenus aux sites E et C présentaient des différences significatives avec les autres sites (Figure 7-2; test de Kruskal Wallis).

Le site E, comme nous l'avons vu dans la section 7.1 de ce chapitre, présente des sédiments de surface nettement plus pauvre en C_{org} d'origine principalement marine. Le site C à

l'inverse est le site le plus riche en C_{org}. La distribution des particules au sein du complexe est gouvernée par le phénomène de gravité et par l'hydrodynamisme des différentes particules. Ce site est localisé dans la partie la plus distale du complexe des lobes et reçoit les particules les plus fines et les débris végétaux les moins denses pouvant mener à un enrichissement en C_{org} de ce site comparé aux sites situés plus en amont (Hedges et Keil, 1995). C'est pour ces raisons que la notion de gradient spatial au sein du complexe des lobes récent a été proposée (Figure 7-2). De plus, les vitesses de sédimentation à ce site sont au moins 12 fois supérieures à celle des autres sites (chapitre 5) et les phénomènes de remaniement sédimentaires y sont très certainement limités (chapitre 6).

7.3.2 La distribution de la MO dans les sédiments du site C

La carotte longue prélevée au site C a permis d'étudier 9 mètres de dépôts sédimentaires argilo-silteux accumulés au cours des 60 dernières années (chapitre 5 ; Figure 7-8). Dans cette carotte, l'homogénéité dans la distribution des paramètres géochimiques globaux est en accord avec la granulométrie et les modalités de dépôt. L'effet de dilution par la fraction grossière (sable) était particulièrement marqué dans les sédiments profonds.

Afin de vérifier si cette homogénéité était valable à l'échelle moléculaire, des analyses des AG totaux ont été réalisées sur des échantillons prélevés environ tous les mètres sur cette carotte (Figure 7-8). Dans la carotte, les concentrations en AG totaux sont comprises entre 164,2 et 8,7 $\mu g.g^{-1}$ sed. Les concentrations sont plus élevées dans les premiers 100 cm du sédiment, et diminuent légèrement à partir de 170 cm. Entre 170 et 570 cm, les concentrations sont relativement similaires entre elles et après 570 cm, elles diminuent drastiquement en accord avec la diminution du % C_{org} associée à la présence de sable. Cette évolution semble en accord avec les modalités d'accumulation sédimentaire décrite pour ce site dans le chapitre 5. Les premiers 100 cm se seraient accumulés par la succession de dépôts turbiditiques très récents qui n'auraient pas subi de remaniement sédimentaire en amont du site C. A l'inverse, les sédiments sous-jacents ont été déposés après un ou plusieurs remaniements sédimentaires comme en témoignent les indices d'instabilité gravitaires observés dans la carotte (bloc basculé, lamines orientées en biseau, bloc d'argiles indurées) (Stetten et al., 2015). La resuspension sédimentaire augmente le temps d'exposition à l'oxygène de la MO et peut donc

renforcer sa dégradation. Ici, le remaniement sédimentaire semble impacter de manière significative les concentrations totales en AG à l'inverse des autres marqueurs globaux.

Les AG mono-insaturés, polyinsaturés et bactériens diminuent de façon relativement constante dans la carotte. A l'inverse les AG saturés à courte et longue chaine ne présentent aucune tendance d'évolution claire. Cette distinction pourrait refléter les différences de réactivité entre les AG saturés et les AG insaturés. La plupart des AG saturés à courte chaine sont incorporés dans la fraction insoluble (Figure 7-5) ce qui argumente en faveur de leur protection. A l'inverse, nous avons vu que les AG saturés à longue chaine sont plus abondants dans la fraction libre. Ils pourraient être protégés par leur association complexe avec les cires épicuticulaires des végétaux (Wakeham et al., 1984). Une deuxième explication possible pourrait être une différence dans les modalités de dépôt de ces différentes familles d'AG qui seraient apporté par des particules différentes en termes de surface spécifique et de densité (i. e. débris ou minérale).

7.3.3 Contribution des débris végétaux dans l'hétérogénéité de la distribution de la MO.

La distribution homogène de la MO n'est pas valable si l'on considère certaines observations visuelles ainsi que les analyses faites sur les AG > 24 C (chapitre 6). En effet, différents points retiennent l'attention :

- l'observation à l'œil nu de nombreux débris végétaux de différentes formes et tailles lors de l'ouverture des carottes longues faites à l'Ifremer (Stetten, 2012) et lors des analyses granulométriques.
- l'hétérogénéité des phytoclastes observés (chapitre 5 et Figure 7-10).
- la variabilité des concentrations en AG à longue chaîne spécifiques des cires (C24 :0, C26:0, C28:0 et C 30:0) entre les différents sites, au sein des carottes courtes (chapitre 6) et au sein de la carotte longue (Figure 7-9).
- Les coefficients de variation très élevés associés à ces AG qui ont été calculés sur trois aliquots d'un même échantillon extraits séparément, et ce sur 4 échantillons différents CV : 15 % < C24:0 < 56 %, 32 % < C26:0 < 33 %, 11 % < C28:0 < 42 % et 22 % < C 30:0 < 61 %).

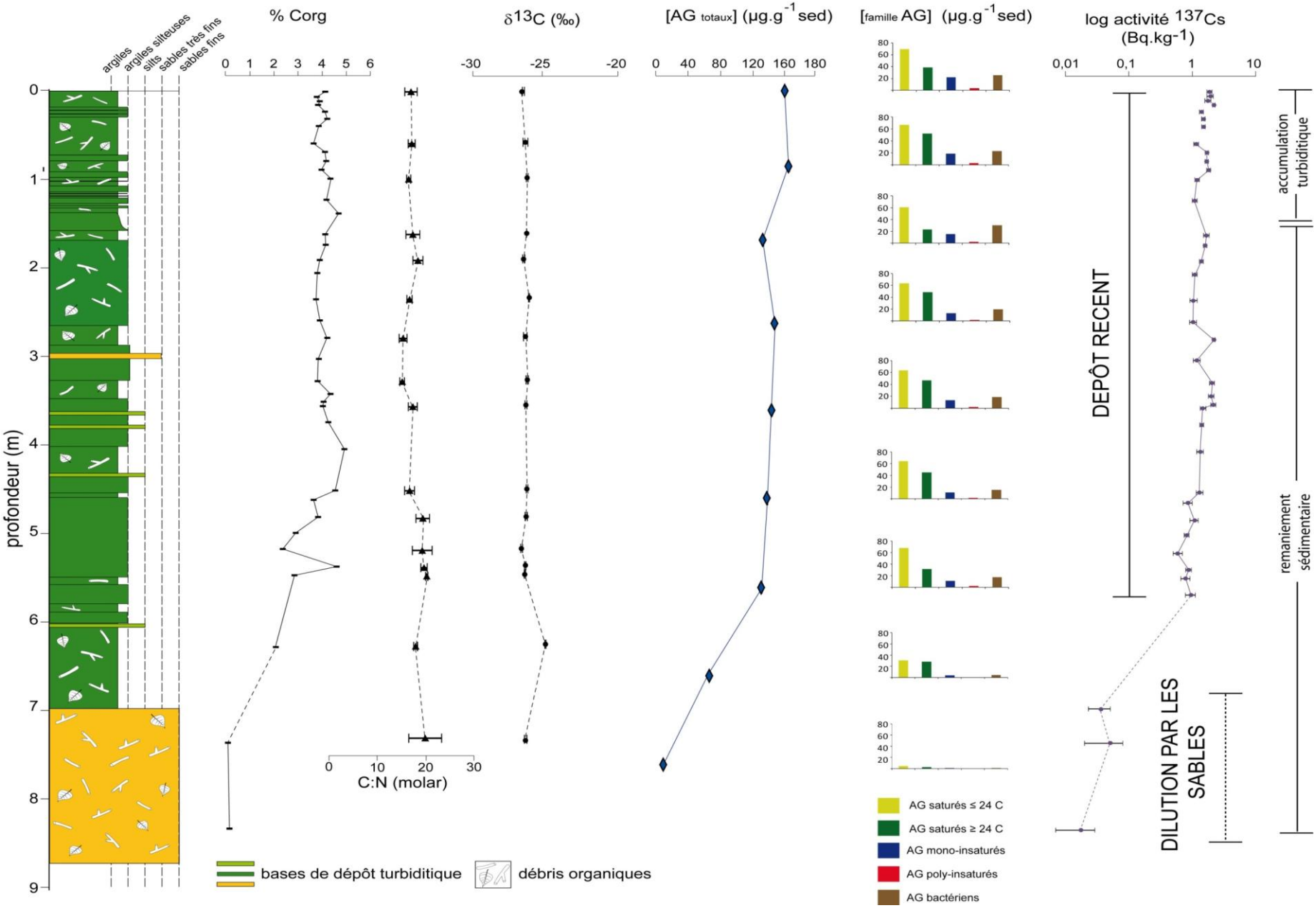


Figure 7-9. Evolution de la MO (%C_{org}, C/N, $\delta^{13}C_{org}$ et AG totaux) dans les sediments récents du site C. Adapté d'après Stetten et al., 2015 chapitre 5.

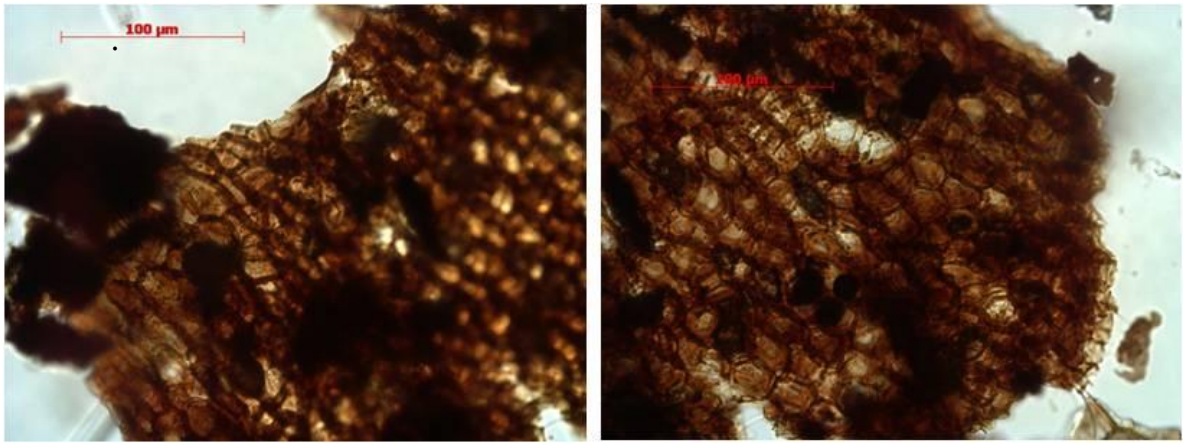


Figure 7-10. Un palynomorphe de grande taille présentant des parois ligno-cellulosique bien préservées.

En faisant l'hypothèse que la plupart des AG à longue chaîne dériveraient de ces débris et qu'ils n'avaient pas été totalement incorporés dans les sols[9] (chapitre 6), j'ai voulu vérifier s'il existait des différences de composition et de concentrations en AG entre ces débris et le sédiment total. Un échantillon du Pool Malebo très riche en débris a été utilisé. Les débris de cet échantillon ont été isolés à la main et extrait.

Cette analyse montre que les débris végétaux sont ~ 7 fois plus riches en AG que le sédiment brut (671,9 $\mu g.g^{-1}$ débris et 93,9 $\mu g.g^{-1}$ sed, Figure 7-11). Ces débris présentent des concentrations élevées en AG saturés ≥ 24 C (169 $\mu g.g^{-1}$ de débris) et des concentrations élevées en C18 :3 ω 3 (8,4 $\mu g.g^{-1}$ de débris) en accord avec leur origine (Wannigama et al., 1981; Viano et al., 1995; Demott et al., 1997) et en accord avec le caractère «frais » des débris végétaux délivrés par le fleuve Congo (Figure 7-5, Spencer et al., 2012). Les débris sont une source substantielle de C_{org} en comparaison aux sédiments immergés. Connaître la contribution de ces débris au pool total de C_{org} sachant qu'ils sont bien préservés dans les sédiments anciens de l'éventail apparait indispensable (chapitre 5, Weijers et al., 2009 ; Deniau et al., 2010). La meilleure approche pour répondre à cette question serait d'effectuer un fractionnement granulométrique du sédiment sur 63µm (limite admise entre les débris et

[9] Hypothèse qui tend à se confirmer au vue des résultats présentés dans la figure 33.

les particules fines pour le fleuve Congo ; Spencer et al., 2012) et de traiter indépendamment chacune des fractions. Malheureusement l'échantillonnage effectué durant WACS et Congolobe n'a pas du tout été adapté à cette question et la quantité limitée de sédiments prélevé ne m'aura pas permis d'aller jusque là. Une autre approche peut toutefois être proposée :

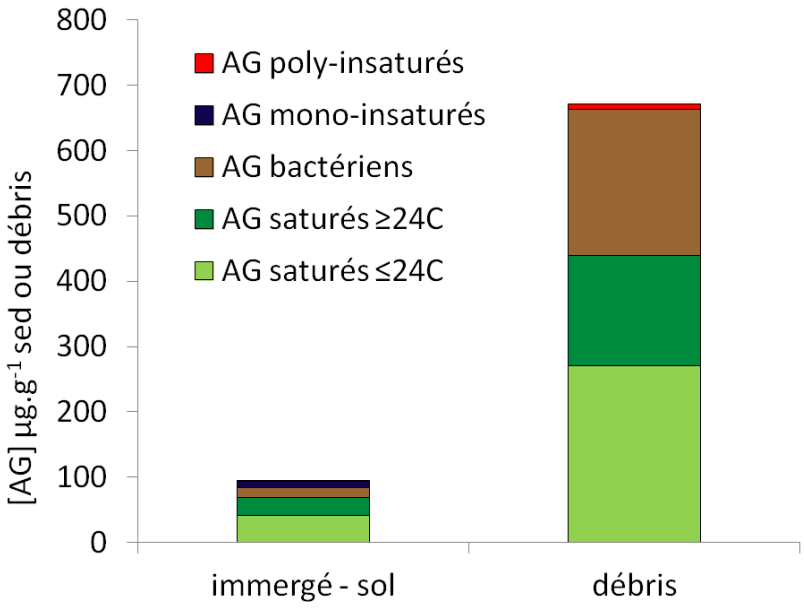


Figure 7-11. Comparaison de la concentration et de la composition en AG entre le sédiment non fractionné et des débris végétaux isolés potentiellement exportable par le fleuve Congo.

Les débris végétaux sont actuellement en cours de caractérisation et de quantification (comptage des palynofaciès dans le cadre du projet Congolobe). En connaissant leur contribution exacte aux sédiments, et en confrontant ces données avec les données géochimiques déjà acquises, leur contribution au pool de C_{org} pourrait être évaluée. Ce travail permettrait de plus, de compléter la description visuelle déjà établie (chapitre 5) et d'aller plus loin dans la description et dans la compréhension de la distribution de ces débris au sein du complexe. Les teneurs en AG saturés ≥ 24 C sont élevées dans les sédiments des lobes (jusqu'à 2 mg. $g^{-1}C_{org}$, chapitre 6) montrant ainsi que leur contribution au pool de C_{org} total n'est pas négligeable. Ces molécules semblent être de bons candidats pour tracer la MO

dérivant des débris végétaux au sein de l'éventail du Congo (Saliot et al., 2002 ; Schefuss et al., 2004; Baudin et al., 2010, chapitre 6). Ainsi, il pourrait être intéressant d'étudier le lien palynofaciès – AG saturés ≥ 24 C afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle les AG peuvent être utilisé comme proxy conservatif des débris végétaux dans ce système sédimentaire.

7.4 Devenir de la matière organique dans les sédiments

7.4.1 Le site E comme témoin temporel

L'évolution nette des différents paramètres géochimiques étudiés au sein d'une seule carotte courte prélevée au site E m'a permis d'attribuer à ce site la fonction de « référence temporelle » pour discuter du devenir de la MO à l'échelle millénaire dans le complexe des lobes récent (chapitres 5 et 6). Les sédiments prélevés dans le complexe récent ont été déposé depuis si peu de temps (encore présent sur le continent avant les essais nucléaires de 1963) qu'il aurait été difficile d'énoncer des conclusions quant à leur devenir sur le long terme. Tous les résultats acquis dans cette thèse confirment que les couches profondes de la carotte prélevée au sein du lobe déconnecté (site E) présentent les mêmes caractéristiques géochimiques et granulométriques que les sédiments des lobes récents, témoignant ainsi d'une bonne préservation de la MO turbiditique dans le futur. Des analyses de ^{14}C permettront d'attribuer un âge précis à ces dépôts profonds remontant très certainement au LGM (prévu dans le cadre du projet Congolobe).

7.4.2 Balance entre enfouissement et recyclage, implications pour la préservation de la MO.

7.4.2.1 Calcul de l'enfouissement

Afin d'établir une conclusion préliminaire quant au devenir du C_{org} dans les sédiments, les taux d'enfouissement ont été déterminés pour des sites supplémentaires de la même façon que dans le chapitre 5. Les vitesses de sédimentations ont été calculées à l'aide des données de ^{137}Cs, et la formule de Müller et Suess. (1978) a été utilisée pour calculer les taux d'enfouissement.

7.4.2.2 Calcul du recyclage

Le recyclage du C_{org} dans le complexe des lobes a été étudié dans le cadre d'un stage de Master 2 sur des carottes MTB échantillonnées aux mêmes sites que ceux étudiés dans cette thèse (Stetten, 2012). Le flux diffusif d'O_2 à l'interface eau-sédiment avait été calculé d'après la loi de Fick et utilisé comme proxy de la reminéralisation benthique totale du carbone aérobie et anaérobie (Sauter et al., 2000, Lansard et al., 2009). Cette approche considère que la plupart des composés réduits issus de l'oxydation anaérobie sont réoxydés par une quantité équivalente en O_2. Dans le but ultime de caractériser le recyclage du C_{org}, le rapport de Redfield (C : O_2= 106 :138) avait été utilisé pour convertir des flux d'oxygène en équivalent carbone minéralisé (Wenzhöfer and Glud, 2002). Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau 7-1 et sont confrontés à des données précédemment acquises sur la marge (Rabouillle et al., 2009).

7.4.2.3 Résultats et discussion préliminaire

Le complexe des lobes est caractérisé par des taux d'enfouissement du C_{org} très élevées en comparaison des autres sites qu'ils soient très éloignés (marge) ou relativement proches du chenal actif (D et R) (Tableau 7-1). La marge Congo-Angola est caractérisée par des taux d'accumulation du C_{org} qui varient entre 3,3 et 14 $gC.m^{-2}.an^{-1}$ au niveau du plateau continental (Mollenhauer et al., 2002). Ces taux d'accumulation ont été établis par une méthode stratigraphique ($\delta^{18}O$ couplé aux mesures d'âge ^{14}C) et restent concordants avec les mesures effectuées par Rabouille et al. (2009) sur la base des activités en $^{210}P_{xs}$ au niveau de la marge (Tableau 7-1). A l'inverse, l'Océan Atlantique Sud profond (> 3000 m) présente des taux d'accumulation inférieurs à 0,1 $gC.m^{-2}.an^{-1}$ (Mollenhauer et al., 2004). Cette comparaison permet de distinguer les deux modalités d'accumulations du C_{org} au sein de l'éventail que sont la sédimentation pélagique et la sédimentation turbiditique.

A l'échelle du complexe des lobes, les taux d'enfouissement calculés aux sites A et B sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus durant Biozaïre à la station LOBE (Rabouille et al., 2009). Au site C, ils demeurent au moins 10 fois supérieurs et s'expliquent principalement par la vitesse de sédimentation très élevée à ce site (Tableau 7-1). Du fait de sa position

distale le site C détient actuellement un rôle de « bassin de récupération » de toutes les particules qui ne se seraient pas déposées en amont du système chenal-levée du Congo. Les taux calculés aux sites A et B semblent plus représentatif des taux mesurés au sein d'autres éventails sous marin, tels que celui de l'Amazone (Schlünz et al., 1999).

En période glaciaire, le fleuve Amazone délivrait son matériel suivant une configuration semblable à celle du fleuve Congo. Les sédiments terrigènes, étaient exportés via des courants de turbidité le long d'un système chenal levée vers l'océan profond. Les sédiments déposés sur des levées associées à d'anciens chenaux actifs se seraient accumulés à des vitesses comprises entre 0,5 et 2,5 cm. an^{-1} (Schneider et al., 1997 ; Flood et Piper, 1997). Leur origine continentale et leur modalité de transfert rapide via les turbidites avaient de plus, été confirmée par des analyses isotopiques ($\delta^{13}C_{org}$ de -27‰, Schneider et al., 1997). Les taux d'accumulation du C_{org} associés aux dépôts terrigènes du fleuve Amazone ont été estimés à environ 150 g C_{org}. $m^{-2}.an^{-1}$ (Schlünz et al., 1999) pour des vitesses de sédimentation similaires à celles citées précédemment et à celles du complexe des lobes (~1 à 1,7cm. an-^{1}, Schlünz et al., 1999).

Les taux d'enfouissement du C_{org} sont supérieurs aux taux de recyclage dans le complexe des lobes (Tableau 7-1), indiquant qu'il pourrait constituer un lieu favorable à la préservation du C_{org} à l'échelle de l'éventail. Il serait intéressant de calculer la capacité de préservation du C_{org} de chaque site. Ce calcul considère la quantité de C_{org} terrestre enfoui et la quantité initiale de C_{org} exportée par le fleuve Congo (2Tg, Coynel et al., 2005). Considérant les contributions terrigènes calculées à l'aide du modèle de mélange binaire (Figure 7-2), les taux d'accumulation du Corg terrigène sont d'environ 110, 27 et 1000 $gC.m^{-2}.an^{-1}$ aux sites A, B et C respectivement. Ces valeurs reflètent le caractère hétérogène des capacités de préservation au sein du complexe des lobes et devront être extrapolées à la surface occupée par chacun des sites étudiés.

Tableau 7-1. Taux d'enfouissement et de recyclage du C_{org} dans les sédiments du complexe des lobes aux sites A, B et C. [1, 2] Les vitesses de sédimentations ont été calculées à partir des activités en ^{137}Cs (chapitre 5) ; [3] Les % C_{org} moyens ont été recalculés avec les données de Baudin et al. (en prep.) ; [4] Les taux de recyclage sont d'après Stetten. (2012).

Localisation	**Site**	**[1, 2] $V_{séd}$ (cm.an^{-1})**	**[3] C_{org} (%)**	**Enfouissement (gC_{org}.m^{-2}.an^{-1})**	**[4] Recyclage (g C_{org}. m^{-2}.an^{-1})**	**Enfouissement / Recyclage**
Complexe des lobes	[a] A	1	3,3 ±0,8	**185 ±47**	10 ±3	≥ 20
	[a] B	0,3	2,9 ±0,8	**38 ±11**	4 ±1	≥ 9
	[a] C	12	3,9 ±0,8	**1550 ±200**	7 ±1	≥ 225
	[b] LOBE	1,9**	> 3	**156**	72	2,2
marge	[b] AA	-		7,2	13,2	0,5
	[b] CC			3,6	7,2	0,5
chenal actif	[b] D			7,2	7,2	1
	[b] R			13,2	13,2	1

Sites étudiés dans : [a] cette thèse, [b] *Rabouille et al. (2009)*, ** vitesse calculée à partir de l'activité en ^{228}Th.

Par exemple, le site C couvre environ 1/5 de la surface total du complexe des lobes, soit environ 600 km^2. En prenant en compte cette surface arbitraire, 0,60 Tg de C_{org} terrigène pourraient se déposer au site C chaque année. Cette valeur représente près de 35% des apports en COP du fleuve Congo et est élevée en comparaison des autres sites (les sites A et B récoltent entre 1 et 3 % des apports du fleuve si on considère la même surface arbitraire). Elle demeure dans les mêmes ordres de grandeurs que ceux définis pour les marges continentales (Burdige, 2007) et reste étonnamment élevée compte tenue de la surface totale du site et de sa localisation (760 km des côtes et 5000 m de profondeur). Cette approche préliminaire confirme le pouvoir de transfert du C_{org} par les turbidites au complexe des lobes. Cette modalité de transfert ainsi que la composition « réfractaire » de la MO explique pourquoi le C_{org} pourrait demeurer enfoui dans les sédiments à l'échelle des temps géologique (chapitres 5 et 6).

Une étude est actuellement en cours dans le cadre du projet Congolobe. Cette étude consistera à définir les surfaces occupées par chaque unité composant le complexe. Elle se basera sur les données de taux d'accumulation acquises durant Congolobe et sera complétée par les données acquises durant WACS et Biozaïre. La combinaison de ces données permettra d'avoir une bonne couverture spatiale de la région et de tenir compte de l'hétérogénéité dans les modalités de dépôt. Des extrapolations pourront être réalisées afin de calculer les capacités de préservation de chaque site et à terme, celle du complexe des lobes. Cette étude donnera lieu à la rédaction d'un papier scientifique « bilan carbone ».

7.4.3 Accumulation turbiditique et limitation du temps d'exposition à l'oxygène comme facteur principal de préservation de la MO

L'ACP présentée dans le chapitre 6 a permis de confronter différentes données acquises dans cette thèse (quantité, origine et état de dégradation de la MO). Cette approche a montré que l'oxygène et l'activité bactérienne dans les sédiments sont les facteurs principaux expliquant la dégradation de la MO. Cette dégradation reste limitée à la surface des sédiments et peut être renforcée lors de la remise en suspension des sédiments qui dans ce système, peut être

expliquée soit par la dynamique des apports turbiditiques soit par les déstabilisations gravitaires ayant lieu au sein du complexe. D'après les flux de carbone recyclés calculés, cette dégradation resterait négligeable devant la préservation dans les sédiments (Tableau 7-1). Cette observation reste valable pour le complexe des lobes mais pas à l'échelle de l'éventail complet (Tableau 7-1) et s'explique encore une fois par la différence des vitesses de sédimentation.

Cette tendance a été confirmée pour les lipides qui se déposent dans les sédiments de l'éventail. En effet, il a été démontré que les taux d'accumulation massiques de ces lipides sont directement corrélés au temps d'exposition à l'oxygène (Schefuss et al., 2004). De plus, la capacité de préservation de ces lipides durant la dégradation oxique dépend en outre de leur origine. Lors de la dégradation oxique, les lipides originaires des cires épicuticulaires des végétaux en C3 sont généralement mieux protégés (Schefuss et al., 2004). Cette tendance s'est vérifiée pour les AG ≥ 24 C qui demeurent bien préservés dans les sédiments des sites récents et dans les couches turbiditiques anciennes du site E (chapitre 6). La valeur isotopique associée au C24 :0 dans la couche profonde du site E semble en effet confirmer cet origine (-32,0± 0,7 ‰, Table 6-7) car elle est similaire à celles mesurées dans les échantillons des autres sites.

7.4.4 Impact d'une oxydation à long terme sur le devenir de la MO

Si le complexe des lobes constitue un puits de carbone organique significatif à l'échelle de l'éventail, il faudra tenir compte de son devenir biogéochimique à plus long terme. Les études portant sur l'impact de l'oxygénation à long terme des sédiments turbiditiques de la plaine abyssale de Madère pourraient constituer de bonnes références pour appréhender le devenir de la MO sous influence oxique dans l'environnement des lobes. Ces dépôts turbiditiques offrent la possibilité de comparer directement la distribution de la MO entre des couches très oxydées et des couches anoxiques d'un dépôt initialement homogène (e. g. les sédiments des lobes). L'étude de ces dépôts a notamment permis de démontrer que la MO terrestre, supposée plus réfractaire que la MO marine, peut être altérée sous des conditions oxiques (Cowie et al., 1995 ; Prahl et al., 1997 ; De Lange, 1998 ; Hoefs et al., 2002 ; Huguet et al., 2008). Par

exemple, la dégradation oxique dans les turbidites de Madère a entrainé la dégradation d'environ 80 % du C_{org} initialement présent dans les sédiments. L'impact de cette dégradation sur l'azote était moindre mais non négligeable (environ 50 % de la quantité initialement déposée est dégradée). De plus, il a été démontré que lors de cette dégradation, certains composés terrestres ainsi que certains composés spécifiques marins pourraient être préférentiellement préservés (De Lange, 1998). Cette notion est importante à considérer car elle peut entrainer une modification de la signature des marqueurs globaux d'origine de la MO (i. e., C/N, $\delta^{15}N$, $\delta^{13}C$).

L'importance de la dégradation oxique sur le devenir des composés lipidiques a aussi été démontré dans ce système (Hoefs et al., 2002 ; Huguet et al., 2008). Dans ces sédiments, les tétraéthers ramifiés dérivant des sols sont nettement mieux préservés (entre 7 à 20 %) que le crénarchéol (entre 0,2 et 3 %) dans les faciès oxydés en comparaison relative avec les concentrations mesurées dans les faciès anoxiques (Huguet et al., 2008). Cette préservation préférentielle des composés dérivant des sols provient, une fois de plus, de leur association complexe avec la matrice organo minérale. Ainsi, la valeur de BIT index dans les sédiments anciens peut être largement surestimée après une longue période de dégradation oxique. Dans le cas des échantillons de Madère, les valeurs de BIT index auraient augmenté d'environ 0,4 suite à cette oxydation (Huguet et al., 2008 et 2009).

Une dégradation oxique soutenue dans le temps pourrait aussi mener à une diminution drastique des concentrations en AG libres persistants, à l'inverse des AG combinés qui pourraient être préservé plus longtemps. Cependant cette tendance n'est pas très claire. Elle nécessite de prendre en compte le caractère plus ou moins conservatif de chaque AG étudié ainsi que la possible production *in-situ* de certains composés. Par exemple, les taux de préservation calculés dans la couche oxique pour les AG combinés des turbidites de Madère sont similaires à 20 fois plus élevés que ceux déterminés pour les AG libres (Hoefs et al., 2002). Les similitudes dans les taux de préservation entre AG libres et combinés ont été expliqué par un enrichissement en C16:0 et C18:0 dans la fraction libre par la production *in-situ*. Ces AG auraient été produits en plus grande quantité qu'ils n'auraient été dégradés (Hoefs et al., 2002).

Dans les sédiments récemment déposés du complexe, les processus d'enfouissement et de diagenèse pourraient mener à l'incorporation de certains AG présents dans la fraction libre vers la fraction combinées augmentant ainsi leur résistance à la dégradation (Cranwell, 1981 ; Shi et al 2001). Cette hypothèse aurait pu être vérifiée en effectuant des extractions distinctes sur des sédiments des couches profondes du site E, cependant il ne restait pas d'échantillons disponibles pour effectuer cette analyse.

Nous avons vu dans le chapitre 2 (section 2.4) que le temps d'exposition à l'oxygène était le facteur principal à prendre en compte pour appréhender le devenir de la MO terrestre lors de son transfert en milieu marin (Burdige, 2007). Etant donné que le transfert turbiditique limite ce temps d'exposition, il est apparu le facteur dominant pour expliquer la préservation de la MO dans les sédiments. La diffusion de l'oxygène sur le long terme dans les sédiments du complexe des lobes, pourrait diminuer l'importance du caractère puits de carbone de cette région, et par la même occasion, altérer les messages apportés par les différents marqueurs utilisés dans cette thèse. Néanmoins, les sédiments des lobes sont trop récents pour s'attendre à de telles modifications dans les siècles à venir, et les résultats acquis sur les couches profondes du site E qui remonterait au LGM, semblent confirmer nos hypothèses sur les capacités de préservation. Afin de vérifier si le facteur origine de la MO est d'une importance primordiale pour discuter de cette préservation, il pourrait être intéressant d'effectuer des incubations en milieu contrôlé et oxique du sédiment échantillonné dans le complexe des lobes. Suivre le devenir des différents marqueurs utilisés dans cette thèse dans ces conditions permettrai d'apporter des réponses supplémentaires quant au devenir de la MO terrestre exportée à l'éventail sous-marin du Congo qui constitue une zone d'étude propice à ces questions.

CHAPITRE 8:
Conclusion générale

Le complexe des lobes terminaux de l'éventail sous-marin du Congo, localisé à 760 km des côtes en plaine abyssale, constitue le puits ultime des apports turbiditiques initiés dans le canyon sous-marin du fleuve Congo. L'objectif principal de cette thèse était de décrire et de comprendre la distribution spatiale de la MO associée à ces apports dans les sédiments de ce complexe, et d'établir des conclusions sur son origine et sur son devenir potentiel (Figure 8-1). Pour mener à bien cette étude, mon intérêt s'est porté sur des sédiments prélevés à l'aveugle par un carottier multitube sur tous les sites échantillonnés durant les legs WACS et Congolobe et sur une carotte longue prélevée dans le lobe le plus récent du complexe (site C). L'originalité de l'approche scientifique employée a résidé dans :

(a) l'étude « multi-proxies » de la MO sédimentaire (chapitre 5 et 6)

(b) l'approche « end-member » et la caractérisation géochimiques des sources initiales (chapitre 5 et 6)

(c) l'utilisation d'outils d'analyses multivariées pour faire ressortir des relations entre les différents paramètres étudiés (chapitre 6)

(d) la comparaison des différents résultats acquis entre les sites localisés sur le complexe de lobe récent et le site E, probablement déconnecté du système depuis la bifurcation du chenal actif au LGM, qui permet d'émettre des hypothèses robustes quant au devenir de la MO dans le complexe des lobes récent (chapitre 5 et 6).

Les résultats obtenus par ces approches couplées nous ont permis d'établir les conclusions suivantes (Figure 8-1) :

1. Les apports de MO turbiditique au complexe des lobes récent sont principalement composés de MO du fleuve. Cette MO provient pour environ 80 % de l'érosion des sols et est associée aux particules argilo-silteuses. Les 20 % restant consistent en des débris végétaux. Durant le transfert turbiditique les signatures géochimiques initiales du COP délivré par le fleuve ($\delta^{13}C_{org}$, C/N, BIT index) évoluent légèrement. Ces évolutions s'expliquent par la dégradation partielle de la MO et par une dilution apparemment limitée par ajout de MO marine, globalement très oxydée. L'altération limitée témoigne de la faible réactivité de la MO ;

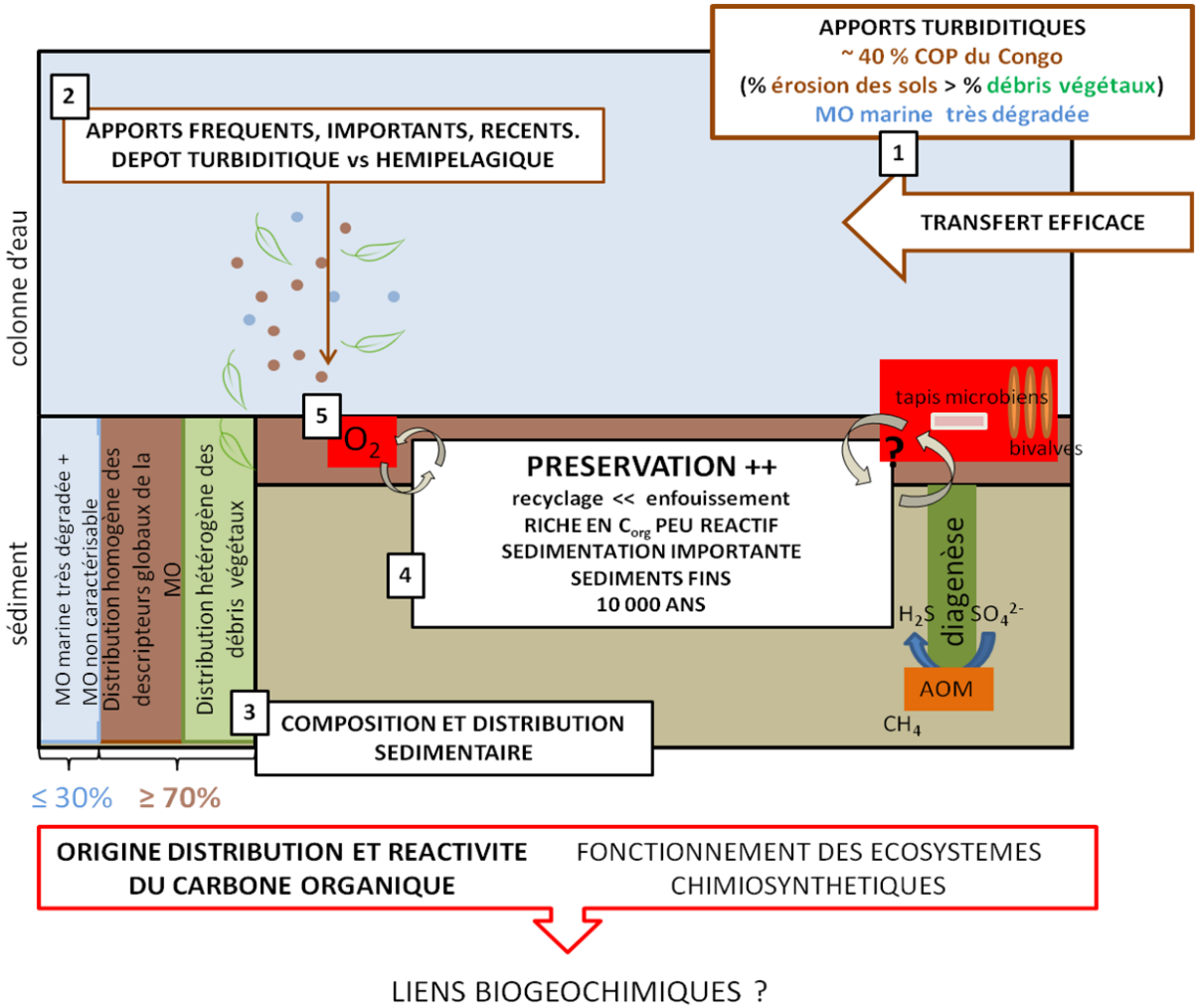


Figure 8-1. Représentation schématique des connaissances acquises sur les apports de MO terrestre et marine au complexe des lobes terminaux de l'éventail sous-marins du Congo. Les conclusions majeures de cette thèse sont numérotées de 1 à 5 et demeurent complémentaires. En marron, sont figurées les conclusions sur les modalités d'export et de dépôt ; en noir, les conclusions sur la distribution et la composition dans les sédiments ainsi que l'impact de ces tendances sur les modalités de préservation. En rouge sont figurés les processus biogéochimiques impactant cette préservation. Elles sont explicitées dans le texte point par points

des mécanismes de protections par association avec la phase particulaire et de la rapidité du transfert de la MO par les turbidites vers l'océan profond. Cette rapidité de transfert tend à limiter le temps d'exposition à l'oxygène des particules dans la colonne d'eau et explique que certains composés labiles soient identifiables dans les sédiments. Ces composés pourraient de plus être protégés par leur association avec la matrice organo-minérale une fois enfouis dans les sédiments. Cette efficacité de transfert des courants de turbidité le long du chenal actif

explique que ~ 40 % des apports annuels en COP du fleuve Congo atteignent le complexe des lobes. Cette valeur préliminaire reste à confirmer et à étendre à l'ensemble des sites du complexe des lobes.

2. La présence de ^{137}Cs dans les sédiments du complexe des lobes récent atteste de ce caractère récent ainsi que des modalités non stationnaires de dépôt turbiditique et de leur fréquence. La plupart des sédiments étudiés se sont déposés à une période postérieure à 1963. Le site E, déconnecté de ce système depuis le LGM, reçoit des apports hémipélagiques comme l'a démontré la signature des différents paramètres géochimiques utilisés dans cette étude.

3. Les sédiments étudiés étaient principalement silto-argileux. La MO associée à ces faciès est distribuée de manière homogène dans les sédiments. Un tri hydrodynamique des particules pourrait expliquer les différences de richesse en C_{org} observées entre le site C et les autres sites. Une hétérogénéité importante pourrait être liée à la présence de faciès plus grossiers (sables) et à la présence de débris végétaux. Leur contribution au sédiment reste à éclaircir en effectuant des études comparatives sur le même sédiment fractionné. Une confrontation des résultats de comptage des palynomorphes terrestres avec les données géochimiques pourrait constituer une solution alternative à la quantification des débris. Quoi qu'il en soit, les études futures devront concentrer leurs efforts sur cette disparité de distribution. Le C_{org} des sédiments du complexe récent dérive au moins à 70 % du continent en prenant en compte les valeurs de références du Pool Malebo récemment redéfinies. Les 30 % restants consistent en de la MO marine très oxydée. Des analyses isotopiques sur les acides gras isolés qui sont en cours d'acquisition apporteront des indications supplémentaires sur les sources marines et terrestres contenues dans les sédiments. De plus, des analyses de carbone 14 permettraient de compléter ce travail et d'apporter des informations précieuses sur les temps de résidence et sur l'âge des différentes matières organiques caractérisées dans ce travail.

4. Le caractère « puits de carbone » du complexe des lobes se confirme puisque toutes lesconditions propices à une bonne préservation de la MO sur les prochains millénaires semblent réunies :

- vitesses de sédimentations élevées ;

- recyclage limité ;

- richesse en C_{org} : ~ 3 – 5 % dans les dépôts turbiditiques silto-argileux ;

~ 1,6 % dans les dépôts hémipélagiques ;

- C_{org} peu réactif et fortement associé aux particules fines ;

- richesse en débris végétaux bien préservés dans les dépôts anciens (site E).

5. L'oxygène est le facteur prédominant pour expliquer la reminéralisation du carbone dans les premiers centimètres du sédiment de cette région. De plus, le temps d'exposition à l'oxygène est directement lié à la fréquence et l'épaisseur des dépôts de turbidites. L'impact sur le long terme de cette dégradation doit être considéré pour discuter le devenir de cette région à l'échelle des temps géologiques.

Le fonctionnement biogéochimique de la région des lobes terminaux du système turbiditique du Congo repose sur une multitude d'interactions physiques, biologiques et chimiques complexes dont certaines demeurent encore hypothétiques (diagenèse, Figure 8-1). La combinaison des données géochimiques globales, moléculaires et granulométriques a permis d'apporter des conclusions sur l'origine et la réactivité de la MO. Il semble que ces résultats soient extrapolables à l'ensemble du complexe des lobes récent et soient valables pour décrire la MO enfouie dans des complexes de lobes plus anciens. Toutefois, l'impact de la diagenèse et des processus chimio-synthétiques sur la MO restent à élucider. Les apports turbiditiques à cette région peuvent expliquer la distribution de la MO dans les sédiments, de son accumulation à sa préservation sur le long terme (chapitre 5 et 6). A l'inverse ils n'expliquent pas directement l'existence de communautés benthiques présentes de façon éparse dans la région. Ces communautés sont encore très mal décrites et il pourrait être intéressant de mesurer leur impact sur la composition de la MO sachant que les communautés benthiques des grands fonds réagissent rapidement à un enrichissement en MO (Witte et al., 2003). De plus, la compréhension de l'impact d'un transfert rapide et pulsé de MO en milieu abyssal notamment par les canyons demeure un challenge scientifique d'actualité (Donavaro et al., 2014).

Bibliographie

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

Anka, Z. and Séranne, M., 2004. Reconnaissance study of the ancient Zaire (Congo) deep-sea fan. (ZaiAngo Project). Marine Geology 209, 223–244.

Arndt, S., Jorgensen, B.B., LaRowe, D.E., Middelburg, J.J., Pancost, R.D. and Regnier P., 2013. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. Earth-Science Review 123, 53–86.

Aufdenkampe, A.K., Hedges, J.I., Richey, J.E., Krusche, A.V. and Llerena, C.A., 2001. Sorptive fractionation of dissolved organic nitrogen and amino acids onto fine sediments within the Amazon Basin. Limnology and Oceanography 46, 1921–1935.

Avery, S.V., 1996. Fate of Caesium in the Environment: Distribution Between the Abiotic Components of Aquatic and Terrestrial Ecosystems. Journal of Environmental Radioactivity 30, 139-171.

Babonneau N., 2002. Mode de fonctionnement d'un chenal turbiditique méandriforme: Cas du système Turbiditique Actuel du Zaïre. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 328pp.

Babonneau, N., Savoye, B., Cremer, M. and Klein, B., 2002. Morphology and architecture of the present canyon and channel system of the Zaire deep-sea fan. Marine and Petroleum Geology 19, 445–467.

Babonneau, N., Savoye, B., Cremer, M. and Bez, M., 2010. Sedimentary Architecture in Meanders of a Submarine Channel: Detailed Study of the Present Congo Turbidite Channel (Zaiango Project). Journal of Sedimentary Research 80, 852–866.

Ballabio, D. and Consonni, V., 2013. Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA. Analytical Methods 5, 3790.

Barker, M. and Rayens, W., 2003. Partial least squares for discrimination. Journal of Chemometrics 17, 166-173.

Baudin, F., Tribollivard, N. and Trichet, J., 2007. Géologie de la matière organique. Société Géologique de France, Vuibert, 263 pp.

Baudin, F., Disnar, J.-R., Martinez, P. and Dennielou, B., 2010. Distribution of the organic matter in the channel-levees systems of the Congo mud-rich deep-sea fan (West Africa). Implication for deep offshore petroleum source rocks and global carbon cycle. Marine and Petroleum Geology 27, 995–1010.

Baudin, F., Disnar, J. R., Aboussou, A. and Savignac, F., 2015. Guidelines for Rock-Eval analysis of recent sediments. Organic Geochemistry 86, 71-80.

Baudin, F., Stetten, E., Schnyder, J., Charlier, K., Martinez, P., Dennielou, B., Droz, L. and Rabouille, C., en préparation. Origin and distribution of the organic matter in the distal lobe of the Congo deep-sea fan – A Rock-Eval survey.

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

Berger W. H. (1989) Global maps of ocean productivity, in: Berger, W. H., Smetacek, V. S., and Wefer, G. (Eds.), Productivity of the Ocean: Present and Past. Wiley, Dahlem Konferenzen. pp. 429–455.

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.

Bianchi, T.S., 2011. The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: A changing paradigm and the priming effect. Proceedings of the National Academy of Sciences 108, 19473–19481.

Bianchi T.S. and Canuel E.A., 2011a. Chemical Biomarker Applications to Ecology and Paleoecology, in: Bianchi, T.S., Canuel, E.A. (Eds.), Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems. Princeton. University Press, Princeton. pp. 19-29.

Bianchi T.S. and Canuel E.A., 2011b. Lipids: fatty acids, in: Bianchi, T.S., Canuel, E.A. (Eds.), Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems. Princeton. University Press, Princeton. pp. 144-168.

Bianchi, T.S., Allison, M.A. and Cai, W.-J., 2014. An introduction to the biogeochemistry of river-coastal systems, in: Bianchi, T.S., Allison, M.A., Cai, W.-J. (Eds.), Biogeochemical

dynamics at Major River-Coastal Interfaces Linkages with Global Change. Cambridge University press, pp. 3-18.

Biscara, L., Mulder, T., Martinez, P., Baudin, F., Etcheber, H., Jouanneau, J.M. and Garlan, T., 2011. Transport of terrestrial organic matter in the Ogooué deep-sea turbidite system (Gabon). Marine and Petroleum Geology 28, 1061–1072.

Blair, N.E. and Aller, R.C., 2012. The fate of terrestrial organic carbon in the marine environment. Annual Review of Marine Science 4, 401-423.

Bock, M.J. and Mayer, L.M., 2000. Mesodensity organo–clay associations in a near-shore sediment. Marine Geology 163, 65–75.

Bonnel, C., 2005. Mise en place des lobes distaux dans les systèmes turbiditiques actuels: Analyse comparée des systèmes du Zaïre, Var et Rhône. Thèse de doctoral, Université de Bordeaux I, 314pp

Bouillon, S., Yambélé, A., Spencer, R.G.M., Gillikin, D.P., Hernes, P.J., Six, J., Merckx, R. and Borges, A.V., 2012. Organic matter sources, fluxes and greenhouse gas exchange in the Oubangui River (Congo River basin). Biogeosciences 9, 2045-2062.

Bourgeois S., Pruski A.M., Sun M.Y., Buscail R., Lantoine F., Kerhervé P., Vétion G., Rivière B. and 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

Burdige, D.J., 2005. Burial of terrestrial organic matter in marine sediments: A re-assessment. Global Biogeochemical Cycles 19(4).

Burdige, D.J., 2007. Preservation of Organic Matter in Marine Sediments: Controls, Mechanisms, and an Imbalance in Sediment Organic Carbon Budgets? Chemical Reviews 107, 467-485.

Cadée G.C., 1978. Primary production and chlorophyll in the Zaire River, estuary and plume. Netherland Journal of Sea Research 12, 368-381.

Cadée G.C., 1984. Particulate and dissolved organic carbon and chlorophyll a in the Zaire River, estuary and plume. Netherland Journal of Sea Research 17, 426-440.

Cai, W.-J., 2011. Estuarine and Coastal Ocean Carbon Paradox: CO2 Sinks or Sites of Terrestrial Carbon Incineration? Annual Review of Marine Sciences 3, 123-145.

Canuel, E.A., Cloern, J.E., Ringelberg, D.B., Guckert, J.B. and Rau, G.H., 1995. Molecular and isotopic tracers used to examine sources of organic matter and its incorporation into the food webs of San Francisco Bay. Limnology and Oceanography 40, 67–81.

Canuel, E.A. and Martens, C.S., 1993. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. Organic Geochemistry 20, 563–577.

Cardoso J.N. and Eglinton G., 1983. The use of hydroxyacids as geochemical indicators. Geochimica and Cosmochimica Acta 47, 723–730.

Cathalot C., Rabouille C., Tisnerat-Laborde N., Toussaint F., Kerherve P., Buscail R., Loftis K., Sun M.-Y., Tronczynski J., Azoury S., Lansard B., Treignier C., Pastor L. and Tesi T., 2013. The fate of river organic carbon in coastal areas: a study in the Rhône River delta using multiple isotopic (δ13C, Δ14C) and organic tracers. Geochimica and Cosmochimica Acta 118, 33–55.

Chikaraishi, H. and Naraoka, H., 2005. δ13C and δD identification of sources of lipid biomarkers in sediments of Lake Haruna (Japan). Geochimica and Cosmochimica Acta 69, 3285-3297.

Cloern, J.E. and Canuel, E.A., 2002. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. Limnology and Oceanography 47, 713-729.

Cochran, J.K., 1985. Particle mixing rates in sediments of the eastern equatorial Pacific: Evidence from 210Pb, 239,240Pu and 137Cs distributions at MANOP sites. Geochimica and Cosmochimica Acta 49, 1195-1210.

Coffinet, S., Huguet, A., Williamson, D., Fosse, C. and Derenne, S., 2014. Potential of GDGTs as a temperature proxy along an altitudinal transect at Mount Rungwe (Tanzania). Organic Geochemistry 68, 82-89.

Cook, M.P., Talbot, H.M. and Wagner, F., 2008. Tracking soil organic carbon transport to continental margin sediments using soil-specific hopanoid biomarkers: A case study from the Congo fan (ODP site 1075). Organic Geochemistry 39, 965-971.

Coynel, A., Seyler, P., Etcheber, H., Meybeck, M. and Orange, D., 2005. Spatial and seasonal dynamics of total suspended sediment and organic carbon species in the Congo River. Global Biogeochemical Cycles 19:4.

Cranwell, P.A., 1981. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. Organic Geochemistry 3, 79-89.

influenced by large rivers: plume processes. Continental Shelf Research 24, 833-858.

Cowie G.L., Hedges J.I., Prahl F.G. and De Lange G.J., 1995. Elemental and major biochemical changes across an oxidation front in a relict turbidite: An oxygen effect. Geochimica and Cosmochimica Acta 59, 33–46.

Dagg, M., Benner, R., Lohrenz, S. and Lawrence, D., 2004. Transformation of dissolved and particulate materials on continental shelves

Dai, J. and 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.

Danovaro, R., Snelgrove, P.V.R. and Tyler, P., 2014. Challenging the paradigms of deep-sea ecology. Trends in Ecology and Evolution 29, 465-475.

Dauwe, B. and 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.

Deniau, I., Disnar, J.-R., Baudin, F. and Houzay, J.-P., 2010. Characterization of organic matter in the Oligocene (Chattian) turbiditic fine grained deposits, offshore Angola. Organic Geochemistry 41, 135–145.

Degens, E.T., 1969. Biogeochemistry of Stable Carbon Isotopes, in: Eglinton, G., Murphy, M.T.J. (Eds.), Organic Geochemistry. Springer Berlin Heidelberg, pp. 304–329.

De Lange, G.J., 1992. Distribution of exchangeable, fixed, organic and total nitrogen in interbedded turbiditic/pelagic sediment of the Madeira Abyssal Plain, eastern North Atlantic. Marine Geology 109, 95-114.

De Lange, G.J., 1998. Oxic vs. anoxic diagenetic alteration of turbiditic sediments in the Madeira Abyssal Plain, Eastern North Atlantic, in: Weaver, P. P., Schmincke, -U. E. H.., Firth, J. V. and Duffield, W. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, vol. 157. pp. 573-580.

De Lange, G.J., Van Os, B., Pruysers, P.A., Middelburg, J.J., Castradori, D., Van Santvoort, P., Müller, P.J., Eggenkamp, H. and Prahl, F.G., 1994. Possible early diagenetic alteration of palaeo proxies, in: Zahn, R., Pedersen, T.F., Kaminski, M.A., Labeyrie, L. (Eds.), Carbon

Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in global change. NATO ASI Series I Global Environment Change, 17 pp. 225-251.

Delaune M., Jouanneau J.M. and Harle J., 1995. Granulometrie et mineralogie des suspensions particulaires des fleuves Congo et Oubangui, in : Olivry, J.C. and Boulègue, J. (Eds.), Grands bassins fluviaux périatlantiques: Congo, Niger, Amazone ORSTOM, Paris. pp. 69–82.

Demott W.R. and Müller Navarra D.C., 1997. The importance of highly unsaturated fatty acids in zooplankton nutrition: evidence from experiments with Daphnia, a cyanobacterium and lipid emulsions. Freshwater Biology 38, 649-664.

De Namur, C., 1990. Aperçu sur la végétation de l'Afrique centrale atlantique. Paysages Quaternaire de L'Afrique Centrale Atlantique. ORSTOM, Paris pp.60–67.

Dennielou B., 2002. Ages et taux d'accumulation du deep-sea fan du Zaïre. Unpublished report, ZaïAngo: synthèse des éléments de stratigraphie, IFREMER Brest.

Droz, L., Marsset, T., Ondréas, H., Lopez, M., Savoye, B. and Spy-Anderson, F.L., 2003. Architecture of an active mud-rich turbidite system: The Zaire Fan (Congo-Angola margin southeast Atlantic): Results from ZaiAngo 1 and 2 cruises. American Association of Petroleum Geologist Bulletin 87, 1145-1168.

Eisma, D. and Kalf, J., 1984. Dispersal of Zaire River suspended matter in the estuary and the Angola basin. Netherland Journal of Sea Research 17, 385-411.

Eisma D. and van Bennekom A.J., 1978. Zaire River and estuary and the Zaire outflow in the Atlantic Ocean. Netherland Journal of Sea Research 12, 255–272.

Emerson. S. and Hedges J., 2003. in: Elderfield, H. (Eds.), The oceans and marine geochemistry. Elsevier Ltd. pp. 293-316.

Espitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Première partie. Oil & Gas Science and Technology - Revue IFP 40, 563–579.

Fang J., Chan O., Joeckel R.M., Huang Y., Wang Y., Bazylinski D.A., Moorman T.B. and Ang C.B.J., 2006. Biomarker analysis of microbial diversity in sediments of a saline groundwater seep of Salt Basin, Nebraska. Organic Geochemistry 37, 912–931.

Fischer, G., Müller, P.J. and Wefer, G., 1998. Latitudinal d13Corg variations in sinking matter and sediments from the South Atlantic: effects of anthropogenic CO2 and implications for paleo-PCO2 reconstructions. Journal of Marine Systems 17, 471-495.

Flood, R. D. and Piper, D.J., 1997. Amazon Fan sedimentation: the relationship to equatorial climate change, continental denudation, and sea-level fluctuations. in: Proceedings-ocean drilling program scientific results. pp. 653-675.

Frostegard A. and Baath E., 1996. The use of phospholipid fatty acid analysis to estimate bacterial and fungal biomass in soil. Biology and Fertility of Soils 22, 59- 65.

Frostegard A., Tunlid A. and Baath E., 2011. Use and misuse of PLFA measurements in soils. Soil Biology and Biochemistry 43, 1621-1625.

Galy, V., France-Lanord, C., Beyssac, O., Faure, P., Kudrass, H. and Palhol, F., 2007. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. Nature 450, 407–410.

Galy, V., Peucker-Ehrenbrink, B. and Eglinton, T., 2015. Global carbon export from the terrestrial biosphere controlled by erosion. Nature 521 (7551), 204-207.

Glover, A.G. and Smith, C.R., 2003. The deep-sea floor ecosystem: current status and prospects of anthropogenic change by the year 2025. Environmental Conservation 30, 219-241.

Gogou, A. and Stephanou, E.G., 2004. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 2. Polar biomarkers in Cretan Sea surficial sediments. Marine Chemistry 85, 1-25.

Goñi, M. A., 1997. Record of terrestrial organic matter composition in amazon fan sediments. Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 155, 519-530.

Goossens H., Irene W., Rijpstra C., Düren R.R., De Leeuw J.W. and Schenck P.A., 1986. Bacterial contribution to sedimentary organic matter; a comparative study of lipid moieties in bacteria and Recent sediments. Organic Geochemistry 10, 683–696.

Hale, R.P., Nittrouer, C. A., Liu, J.T., Keil, R.G. and Ogston, A.S., 2012. Effects of a major typhoon on sediment accumulation in Fangliao Submarine Canyon, SW Taiwan. Marine Geology 326-328, 116–130.

Hamilton, E.L., 1976. Variations of density and porosity with depth in deep-sea sediments. Journal of Sedimentary Petrology 46, 280-300.

Hancock, G.R., Murphy, D.V. and Li, Y., 2013. Soil properties and environmental tracers: A (DEM) based assessment in an Australian Mediterranean environment. Geomorphology 183, 45-57.

Harris, P.T. and Whiteway, T., 2011. Global distribution of large submarine canyons: Geomorphic differences between active and passive continental margins. Marine Geology 285, 69 – 86.

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

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

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

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

Heezen, B.C., Menzies, R.J., Schneider, E.D., Ewing,W.M. and Granelli, N.C.L., 1964. Congo submarine canyon. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 48, 1126–1149.

Hernes, P.J. and Benner, R. 2003. Photochemical and microbial degradation of dissolved lignin phenols: Implications for the fate of terrigenous dissolved organic matter in marine environments. Journal of Geophysical Research 108, 3291.

Hoefs M.J.L., Rijpstra W.I.C. and Sinninghe Damsté J.S., 2002. The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker record I: evidence from Madeira Abyssal Plain turbidites. Geochimica and Cosmochimica Acta 66, 2719–2735.

Holmes, M.E., Müller, P.J., Schneider, R.R., Segl, M., Pätzold, J. and Wefer, G., 1996. Stable nitrogen isotopes in Angola Basin surface sediments. Marine Geology 134, 1–12.

Holtvoeth J., Wagner T., Horsfield B. and Schubert C., 2003. Organic matter in river-influenced continental margin sediments: The land-ocean and climate linkage at the Late Quaternary Congo fan (ODP Site 1075). Geochemistry, Geophysics, Geosystems 4, 1109.

Holvoeth., 2004. Terrigenous organic matter in sediments of the eastern equatorial Atlantic. Distribution, reactivity, and relation to Late Quaternary climate. Thèse de Doctorat, Université de Bremen, Allemagne, 149pp.

Hopmans E.C., Weijers J.W.H., Schefuss E., Herfort L., Sinninghe Damsté J.S. and Schouten S., 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. Earth and Planetary Science Letters 224, 07–116.

Huguet C., De Lange G.J., Gustafsson Ö., Middelburg J.J., Sinninghe Damsté J.S. and Schouten S., 2008. Selective preservation of soil organic matter in oxidized marine sediments (Madeira Abyssal Plain). Geochimica and Cosmochimica Acta 72, 6061–6068.

Huguet, C., Kim, J-H., De Lange, G.J., Dmsté, J.S.S. and Schouten, S., 2009. Effects of long term oxic degradation on the TEX86 and BIT organic proxies. Organic Geochemistry 40, 1188-1194.

Huguet, A., Fosse, C., Laggoun-Défarge, F., Delarue, F. and Derenne, S., 2013. Effects of a short-term experimental microclimate warming on the abundance and distribution of branched GDGTs in a French peatland. Geochimica and Cosmochimica Acta 105, 294-315.

Husson, F., Lê, S. and Pagès, J., 2009. Analyse de données avec R. Université Presse, Rennes.

Jansen, J.H.F., Van Weering, T.C.E., Gieles, R. and Van Iperen, J., 1984. Middle and late Quaternary oceanography and climatology of the Zaire-Congo fan and the adjacent eastern Angola Basin. Netherlands Journal of Sea Research 17, 201-249.

Jones, A., Breuning-Madsen, H., Brossard, M., Dampha, A., Deckers, J., Dewitte, O., Gallali, T., Hallett, S., Jones, R., Kilasara, M., Le Roux, P., Micheli, E., Montanarella, L., Spaargaren, O., Thiombiano, L., Van Ranst, E., Yemefack, M. and Zougmoré R., 2013. Soil Atlas of Africa. European Commission, Publications Office of the European Union, Luxembourg. 176 pp.

Kaneda, T., 1991. Iso-and anteiso-fatty acids in bacteria: biosynthesis, function, and taxonomic significance. Microbiological reviews 55(2), 288-302.

Keil, R.G., Mayer, L.M., Quay, P.D., Richey, J.E. and Hedges, J.I., 1997a. Loss of organic matter from riverine particles in deltas. Geochimica and Cosmochimica Acta 61, 1507–1511.

Keil, R.G., Tsamakis, E., Wolf, N., Hedges, J.I. and Goñi, M.A., 1997b. Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 155, 531-538.

Keil, R.G., Dickens, A.F., Arnarson, T., Nunn, B.L. and Devol, A.H., 2004. What is the oxygen exposure time of laterally transported organic matter along the Washington margin? Marine Chemistry 92, 157–165.

Khripounoff, A., Vangriesheim, A., Babonneau, N., Crassous, P., Dennielou, B. and Savoye, B., 2003. Direct observation of intense turbidity current activity in the Zaire submarine valley at 4000 m water depth. Marine Geology 194, 151-158.

Killops, S. and Killops, V., 2005. Chemical stratigraphic concepts and tools, in : Killops, S. and Killops, V. (Eds.), Introduction to Organic Geochemistry. Blackwell Publishing. pp. 166-245.

Kim, Y., Cho, S., Kang, H.D., Kim, W., Lee, H. R., Doh, S.H., Kim, K., Yun, S.G., Kim, D. S. and Jeong, G.Y., 2006. Radiocesium reaction with illite and organic matter in marine sediment. Marine Pollution Bulletin 52, 659-665.

Knicker., 2004. Stabilization of N-compounds in soil and organic-matter-rich sediments what is the difference? Marine Chemistry 92 167-195.

Lansard, B., Rabouille, C., Denis, L. and Grenz, C., 2009. Benthic remineralization at the land-ocean interface : a case study of the Rhône river (NW Mediterrean sea). Estuarine, Coastal and Shelf Science 81, 544-554.

Laraque, A. and Olivry, B., 1996. Evolution de l'hydrologie du Congo-Zaïre et de ses affluents rive droite et dynamique des transports solides et dissous. IAHS.

Laraque, A., Mahé, G., Orange, D. and Marieu, B., 2001. Spatiotemporal variations in hydrological regimes within Central Africa during the XXth century. Journal of Hydrology 245, 104-117.

Laraque, A., Bricquet, J.P., Pandi, A. and Olivry, J.C., 2009. A review of material transport by the Congo River and its tributaries. Hydrological processes 23(22), 3216-3224.

Laraque, A., Castellanos, B., Steiger, J., Lòpez, J.L., Pandi, A., Rodriguez, M., Rosales, J., Adèle, G., Perez, J. and Lagane, C., 2013. A comparison of the suspended and dissolved

matter dynamics of two large inter-tropical rivers draining into the Atlantic Ocean: the Congo and the Orinoco. Hydrological Processes 27, 2153–2170.

Lee, C., 1988. Amino acid and amine biogeochemistry in marine particulate material and sediments, in: Blackburn, T.H., and Sorensen, J. (Eds.), Nitrogen cycling in coastal Marine Environments Nitrogen. John Wiley & Sons Ltd. pp. 125-141.

Lee, C. and Olson, B. L., 1984. Dissolved, exchangeable and bound aliphatic amines in marine sediments: initial results. Organic Geochemistry 6, 259-263.

Lee C., Wakeham S. and Arnosti C., 2004. Particulate Organic Matter in the Sea: The Composition Conundrum. BioOne 33(8), 565-575.

Legeleux, F., Reyss, J.L. and Schmidt, S., 1994. Particle mixing rates in sediments of the northeast tropical Atlantic: Evidence from PbXS-210, Cs-137, ThXS-228 and ThXS-234 downcore distributions. Earth and Planetary Science Letters 128, 545-562.

Legendre P. and Legendre L.F.J., 2012. Ordination in reduced space, in: Legendre, P and Legendre, L.F.J. (Eds.), third English edition of Numerical Ecology. Elsevier, pp. 429-464.

Liu, K., K. Iseki, K. and Chao, S. Y., 2000. Continental margin carbon fluxes, in: Hanson., R. B., Ducklow., H.W. and Field., J.G. (Eds.), The Changing Ocean Carbon Cycle, a midterm synthesis of the joint Global Ocean Flux Study. Cambridge University Press, pp. 187-240.

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

Mariotti A., Gadel F., Giresse P. and Mouzeo K., 1991. Carbon isotope composition and geochemistry of particulate organicmatter in the Congo River (Central-Africa) application to the study of Quaternary sediments off the mouth of the river. Chemical Geology 86, 345–357.

Martins, O., and J.L. Probst., 1991. Biogeochemistry of major African rivers: Carbon and minerals transport, in : Degens, E.T., Kempe, S. and Richey, J.E. (Eds.), Biogeochemistry of Major World Rivers. John Wiley & Sons Ltd. pp. 127-155.

Mayer, L.M., 1994a. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. Chemical Geology 114, 347–363.

Mayer, L.M., 1994b. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. Geochimica and Cosmochimica Acta 58, 1271–1284.

Mayer, L.M., 1999. Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments. Geochimica and Cosmochimica Acta 63, 207–215.

Marsset, T., Droz, L., Dennielou, B. and Pichon, E., 2009. Cycles in the architecture of the quaternary Zaire turbidite system: a possible link with climate. External Controls on Deep-Water Depositional Systems 92, 89-106.

McKee, B.A., Aller, R.C., Allison, M.A., Bianchi, T.S. and 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, in : , Milliman, J.D, Haq, B.U. (Eds.), Sea-level Rise and Coastal Subsidence. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, the Netherland. pp. 63-85.

Martins, O., and J.L. Probst., 1991. Biogeochemistry of major African rivers: Carbon and minerals transport, in : Degens, E.T., Kempe, S. and Richey, J.E. (Eds.), Biogeochemistry of Major World Rivers. John Wiley & Sons Ltd. pp. 127-155.

Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. American Journal of Science 282(4), 401-450.

Meybeck, M., 1993. Riverine transport of atmospheric carbon: sources, global typology and budget. Water, Air and Soil Pollution 70, 443-463.

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.

Mollenhauer, G., Schneider, R.R., Jennerjahn, T., Müller, P.J. and Wefer, G., 2004. Organic carbon accumulation in the South Atlantic Ocean: its modern, mid-Holocene and last glacial distribution. Global and Planetary Change 40, 249–266.

Morell, J. M. and Corredor, J. E., 2001. Photomineralization of fluorescent dissolved organic matter in the Orinoco River plume: Estimation of ammonium release. Journal of Geophysical Research 106, 16807-16813.

Mortillaro J. M., Abril G., Moreira-Turcq P., Sobrinho R. L., Perez M. and Meziane T., 2011. Fatty acid and stable isotope (δ13C, δ15N) signatures of particulate organic matter in the lower Amazon River: Seasonal contrasts and connectivity between floodplain lakes and the mainstem. Organic Geochemistry 42, 1159–1168.

Mouzeo, K., 1986. Transport particulaire actuel du fleuve Congo et de quelques affluents : enregistrement quaternaire dans l'éventail détritique profond (sédimentologie, minéralogie et géochimie). Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 262pp.

Mrozik A., Nowak A. and Piotrowska-Seget Z., 2014. Microbial diversity in waters, sediments and microbial mats evaluated using fatty acid-based methods. Environmental Science and Technology International Journal 11, 1487-1496.

Mulder, T., Hüneke, H. and Van Loon, A. J., 2011. Progress in deep sea sedimentology, in : Hüneke, H and Mulder, T. (Eds.), Developments in sedimentology 63, Deep-sea sediments. Elsevier B. V. pp. 1-22.

Müller, G. and Gastner, M., 1971. The Karbonat-Bombe, a simple device for the determination of carbonate content in sediment, soils, and other materials. Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte 10, 466-469.

Müller, P., 1977. CN ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. Geochimica and Cosmochimica Acta 41, 765–776.

Müller, P.J. and Suess, E., 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans-I. Organic carbon preservation. Deep-sea Research Part A. Oceanographic Research Papers 26, 1347-1362.

Müller, P., Schneider, R., Ruhland, G., 1994. Late Quaternary PCO2 Variations in the Angola Current: Evidence from Organic Carbon δ13C and Alkenone Temperatures, in: Zahn, R., Pedersen, T., Kaminski, M., Labeyrie, L. (Eds.), Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change, NATO ASI Series. Springer Berlin Heidelberg, pp. 343–366.

Nichols, P.D., Jones, G.J., De Leeuw, J.W. and Johns, R.B., 1984. The fatty acid and sterol composition of two marine dinoflagellates. Phytochemistry 23, 1043–1047.

Olivry, J.C., Bricquet, J.P., Thiébaux, J.P. and Sigha-Nkamdjou, L., 1988. Transport de matière sur les grands fleuves des régions intertropicales: les premiers résultats des mesures de flux particulaires sur le bassin du fleuve Congo.

Pak, H., Zaneveld, J.R.V. and Spinrad, R.W., 1984. Vertical distribution of suspended particulate matter in the Zaire river, estuary and plume. Netherland Journal of Sea Research 17, 412-425.

Perry, G.J., Volkman, J.K., Johns, R.B., and Bavor, H.J., 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. Geochimica and Cosmochimica Acta 43, 1715–1725.

Peterson, B.J. and Howarth, R.W., 1987. Sulfur, carbon and nitrogen isotopes used to trace organic matter flow in the salt marsh estuaries of Sapelo Island, Georgia. Limnology and Oceanography 32, 1195-1213.

Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goñi, M.A., Sparrow, M.A. and Eversmeyer, B., 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. Geochimica and Cosmochimica Acta 58, 3035–3048.

Prahl F.G., De Lange G.J., Scholten S. and Cowie G.L., 1997. A case of post-depositional aerobic degradation of terrestrial organic matter in turbidite deposits from the Madeira Abyssal Plain. Organic Geochemistry 27, 141–152

Pruski, A.M., Buscail, R., Bourgeois, S., Vétion, G., Coston-Guarini, J. and Rabouille, C., 2015. Biogeochemistry of fatty acids in a river-dominated Mediterranean ecosystem (Rhône River prodelta, Gulf of Lions, France): Origins and diagenesis. Organic Geochemistry 83–84, 227–240.

Rabouille, C., Caprais, J.C., Lansard, B., Crassous, P., Dedieu, K., Reyss, J.L. and Khripounoff, A., 2009. Organic matter budget in the Southeast Atlantic continental margin close to the Congo Canyon: In situ measurements of sediment oxygen consumption. Deep Sea Research II: Topical Study in Oceanography 56, 2223–2238.

Rabouille C., Olu-Le Roy K., Baudin F., Khripounoff A., Dennielou B., Arnaud-Haon S., Babonneau N., Bayle C., Bessette S., Cathalot C., Droz L., Godfroy A., Hourdez S., Martinez P., Michalopoulos P., Pozzato L., Pruski A., Ragueneau O., Raimonet M., Stetten E., Taillefert M., Tisnérat-Laborde N. and Toffin L. en préparation. A multidisciplinary study of the Congo deep-sea fan lobes: preliminary results from the CONGOLOBE and WACS cruises.

Reyss, J.L., Schmidt, S., Legeuleux, F. and Bonte, P., 1995. Large low background well-type detectors for measurements of environmental radioactivity. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 357, 391-397.

Richey, J.E., Brook, J.T., Naiman, R.J., Wissmar, R.C. and Stallard, R.F., 1980. Organic carbon: oxidation and transport in the Amazon River. Science 207, 1348–1351.

Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A. and Fallick, A.E., 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. Nature 352, 425-427.

Ritchie, J.C. and Mc Henry, J.R., 1990. Application of Radioactive Fallout Cesium-137 for Measuring Soil Erosion and Sediment Accumulation Rates and Patterns: A Review. Journal of Environmental Quality 19, 215-233.

Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. and Brunet, R., 2009. L'analyse de l'eau 9ème édition Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod, pp. 45-46.

Runge, J., 2007. The Congo River, Central Africa, in: Gupta, A. (Eds.), Large Rivers Geomorphology and Management. John Wiley & Sons, Ltd.

Saliot, A., Parrish, C.C., Sadouni, N., Bouloubassi, I., Fillaux, J. and Cauwet, G., 2002. Transport and fate of Danube Delta terrestrial organic matter in the Northwest Black Sea mixing zone. Marine Chemistry 79(3), 243-259.

Santos V., Billett D.S., Rice A.L. and Wolff G.A., 1994. Organic matter in deep-sea sediments from the Porcupine Abyssal Plain in the north-east Atlantic Ocean. I-Lipids. Deep-Sea Research Part I 41(5), 787-819.

Sarmiento, J.L. and Gruber, N., 2002. Sinks for anthropogenic carbon. Physics Today 55, 30-36.

Sauter, E.J., Schlüter, M. and Suesse, E., 2000. Organic carbon flux and remineralization in surface sediments from the northern North Atlantic derive from pore-water oxygen microprofiles. Deep-sea Research part I, 48, 529-553.

Savoye, B., Cochonat, P., Apprioual, R., Bain, O., Baltzer, A., Bellec, V., Beuzart, P., Bourillet, J.F., Cagna, R., Cremer, M. and others, 2000. Structure et évolution récente de l’éventail turbiditique du Zaïre: premiers résultats scientifiques des missions d’exploration

Zaïango1 & 2 (marge Congo–Angola). Comptes Rendus Académie Science.-Serie IIA-Earth and Planetary Science 331, 211–220.

Savoye, B., Babonneau, N., Dennielou, B. and Bez, M., 2009. Geological overview of the Angola–Congo margin, the Congo deep-sea fan and its submarine valleys. Deep Sea Research II: Topical Study in Oceanography 56, 2169–2182.

Schefuss, E., Versteegh, G.J.M., Jansen, J.H.F. and Sinninghe Damsté J.S., 2001. Marine and terrigenous lipids in southeast Atlantic sediments (Leg 175) as paleoenvironmental indicators: initial results, in: Wefer, G., Berger, G.W.H. and Richter, C. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, vol. 175, pp. 1-34.

Schefuss E., Versteegh G.J.M., Jansen J.H.F. and Sinninghe Damsté J.S., 2004. Lipid biomarkers as major source and preservation indicators in SE Atlantic surface sediments. Deep-Sea Research Part I 51, 1199–1228.

Schlünz, B., and Schneider, R.R., 2000. Transport of terrestrial organic carbon to the oceans by rivers: re-estimating flux-and burial rates. International Journal of Earth Sciences 88, 599-606.

Schlünz, B., Schneider, R.R., Müller, P., Showers, W. and Wefer, G., 1999. Terrestrial organic carbon accumulation on the Amazon deep sea fan during the last glacial sea level low stand. Chemical Geology 159, 263–281.

Schneider, R.R., Müller, P. J. and Wefer, G., 1994. Late Quaternary paleoproductivity changes off the Congo deduced from stable carbon isotopes of planktonic-foraminifera. Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology 110, 255-274.

Schneider, R.R., Müller, P.J., Schlünz, B., Segl, M., Showers, W.J., Wefer, G., 1997. Upper Quaternary western Atlantic paleoceanography and terrigenous sedimentation on the Amazon Fan: A view from stable isotopes of planktonic foraminifers and bulk organic matter, in: Proceedings of the Ocean Drilling Program. Ocean Drilling Program.Scientific results 155, 319-333.

Schouten S., Hopmans E.C. and Damsté J.S.S., 2013. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: a review. Organic Geochemistry 54, 19-61.

Ségalen, P., 1994. Les sols ferrallitiques et leur répartition géographique. ORSTOM.

Selvaraj, K., Lee, T.Y., Yang, J.Y.T., Canuel, E.A., Huang, J.C., Dai, M., Liu, J.T., Kao, S.J., 2015. Stable isotopic and biomarker evidence of terrigenous organic matter export to the deep-sea during tropical storms. Marine Geology 364, 32-42.

Seyler, P., Coynel, A., Moreira Turcq, P., Etcheber, H., Colas, C., Orange, D., Bricquet, J.-P., Laraque, A., Guyot, J.-L., Olivry, J.-C., Meybeck, M., 2004. Organic carbon transported by the Equatorial rivers : example of Congo-Zaire and Amazon basins, in: Roose, E., Lal, R., Feller, C., Barthès, B., Stewart, B.A. (Eds.), Soil Erosion and Carbon Dynamics, Advances in Soil Science. pp. 255–274.

Shi W., Sun M.Y., Molina M. and 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.

Sibuet, M. and Vangriesheim, A., 2009. Deep-sea environment and biodiversity of the West African Equatorial margin. Deep Sea Research Part II: Topical Study in Oceanography 56, 2156-2168.

Smith, K.L., Ruhl, H. A., Bett, B.J., Billett, D.S. M., Lampitt, R.S. and Kaufmann, R.S., 2009. Climate, carbon cycling, and deep-ocean ecosystems. Proceedings of the National Academy of Sciences 106(46), 19211-19218.

Smith, R.W., Bianchi, T.S. and Li, X., 2012. A re-evaluation of the use of branched GDGTs as terrestrial biomarkers: Implications for the BIT Index. Geochimica and Cosmochimica Acta 80, 14–29.

Spencer, R.G.M., Stubbins, A., Hernes, P.J., Baker, A., Mopper, K., Aufdenkampe, A.K., Dyda, R.Y., Mwamba, V.L., Mangangu, A.M., Wabakanghanzi, J.N. and Six, J., 2009. Photochemical degradation of dissolved organic matter and dissolved lignin phenols from the Congo River. Journal of Geophysic Research 114, G03010.

Spencer, R.G.M., Hernes, P.J., Aufdenkampe, A.K., Baker, A., Gulliver, P., Stubbins, A., Aiken, G.R., Dyda, R.Y., Butler, K.D., Mwamba, V.L., Mangangu, A.M., Wabakanghanzi, J.N., Six, J., 2012. An initial investigation into the organic matter biogeochemistry of the Congo River. Geochimica and Cosmochimica Acta 84, 614–627.

Spencer, R.G.M., Stubbins, A. and Gaillardet, J. (2014) Geochemistry of the Congo River, estuary and plume, in: Bianchi, T.S., Allison, M.A. and Cai, W.J. (Eds.), Biogeochemical

dynamics at Major River-Coastal Interfaces Linkages with Global Change. Cambridge Univ. Press, Cambridge. pp. 3-18.

Sperazza, M., Moore, J.N., Hendrix, M.S., 2004. High-resolution particle size analysis of naturally occurring very fine-grained sediment through laser diffractometry. Journal of Sedimentary Research 74, 736–743.

Stetten, E., 2012. Dépôt, enfouissement et recyclage du carbone organique dans les lobes sous-marins du Congo. Stage de Master 2, LSCE, 30 pp.

Stetten E., Baudin F., Reyss J.L., Martinez P., Charlier K., Schnyder J., Rabouille C., Dennielou B., Coston-Guarini J., Pruski. A.M., 2015. Organic matter characterization and distribution in sediments of the terminal lobes of the Congo deep-sea fan: evidence for the direct influence of the Congo River. Marine Geology 369, 182-195.

Sun, M.Y., Wakeham, S.G., Aller, R.C., Lee, C., 1998. Impact of seasonal hypoxia on diagenesis of phytol and its derivatives in Long Island Sound. Marine Chemistry 62, 157-173.

Sun, M.Y. and Wakeham, S.G., 1999. Diagenesis of planktonic fatty acids and sterols in Long Island Sound sediments: influences of a phytoplankton bloom and bottom water oxygen content. Journal of marine research, 57(2), 357-385.

Swinehart, B.A., 1977. Determination of carbon in organic-containing materials with a leco IR-12 carbon determinator. Analytica Chimica Acta 91, 417–420.

Talbot, H.M., Handley, L., Spencer-Jones, C.L., Bienvenu, D.J., Schefuss, E., Mann, P.J., Poulsen, J.R., Spencer, R.G.M., Wabakanghanzi, J.N. and Wagner, T. 2014. Variability in aerobic methane oxidation over the past 1.2 Myrs recorded in microbial biomarker signatures from Congo fan sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 133, 387-401.

Teece, M.A., Fogel, M.L., Dollhopf, M.E. and 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.

Treignier, C., 2005. Apports en matière organique marine et terrigène sur la marge équatoriale ouest africaine : rôle joué par le canyon sous-marin du Zaïre. Approche par les biomarqueurs lipidiques. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 129 pp.

Treignier, C., Derenne, S. and Saliot, A., 2006. Terrestrial and marine n-alcohol inputs and degradation processes relating to a sudden turbidity current in the Zaire canyon. Organic Geochemistry 37, 1170-1184.

Twichell, S.C., Meyers, P.A. and Diester-Haass, L., 2002. Significance of high C/N ratios in organic-carbon-rich Neogen sediments under the Benguela Current upwelling system. Organic Geochemistry 33, 715-722.

Tyson, R.V., 1995. Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies. Chapman and Hall, London, 615 pp.

Van Bennekom, A.J.V., Berger, G.W., Helder, W. and Vries, R.T.P.D., 1978. Nutrient distribution in the Zaire estuary and river plume. Netherland Journal of Sea Research 12, 296-323.

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

Vangriesheim, A., Pierre, C., Aminot, A., Metzl, N., Baurand, F. and Caprais, J.-C., 2009. The influence of Congo River discharges in the surface and deep layers of the Gulf of Guinea. Deep Sea Research Part II: Topical Study in Oceanography 56, 2183–2196.

Van Vleet, E.S. and Quinn, J.G., 1979. Early diagenesis of fatty acids and isoprenoid alcohols in estuarine and coastal sediments. Geochimica and Cosmochimica Acta 43(3), 289-303.

Van Weering, T.C.E., De Stigter, H.C., Boer, W. and De Haas, H., 2002. Recent sediment transport and accumulation on the NW Iberian margin. Progress in Oceanography 52, 349-371

Viano, J., Masotti, V., Gaydou, E.M., Bourreil, P.J.L., Ghiglione, C., and Giraud, M., 1995. Compositional Characteristics of 10 Wild Plant Legumes from Mediterranean French Pastures. Journal of Agricultural and Food Chemistry 43, 680–683.

Viso, A.-C., and Marty, J.-C., 1993. Fatty acids from 28 marine microalgae. Phytochemistry 34, 1521–1533.

Volkman, J.K., Jeffrey, S.W., Nichols, P.D., Rogers, G.I., and 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.

Volkman, J. K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E. L. and Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. Organic Geochemistry 29, 1163-1179.

Volkman, J., 2006. Lipid Markers for Marine Organic Matter, in: Volkman, J.K. (Eds.), Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA, The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Berlin Heidelberg, pp. 27–70.

Wakeham, S.G., Lee, C., Farrington, J.W. and Gagosian, R.B., 1984. Biogeochemistry of particulate organic matter in the oceans: results from sediment trap experiments. Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 31, 509–528.

Wakeham, S.G., Lee, C., Hedges, J. I., Hernes, P.J. and Peterson, M., 1997. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. Geochimica and Cosmochimica Acta 61, 5363-5369.

Wakeham, S.G., 1999. Monocarboxylic, dicarboxylic and hydroxy acids released by sequential treatments of suspended particles and sediments of the Black Sea. Organic Geochemistry 30, 1059–1074.

Wakeham, S.G. and Canuel, E.A., 2006. Degradation and preservation of organic matter in sediments., in: Volkman, J.K. (Eds.), Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA, The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Berlin Heidelberg, pp. 295-321.

Walsh, J.P. and Nittrouer, C. A., 2003. Contrasting styles of off-shelf sediment accumulation in New Guinea. Marine Geology 196, 105- 125.

Walsh, J.P. and Nittrouer, C.A., 2009. Understanding fine-grained river-sediment dispersal on continental margins. Marine Geology 263, 34-45.

Wang, X-C., Sun, M-Y. and Li, A-C., 2008. Contrasting Chemical and Isotopic Compositions of Organic Matter in Changjiang (Yangtze River) Estuarine and East China Sea Shelf Sediments. Journal of Oceanography 64, 311-321.

Wannigama, G.P., Volkman, J.K., Gillan, F.T., Nichols, P.D. and 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. and Canuel, E.A., 2008. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and δ13C TOC analyses. Organic Geochemistry 39, 422–439.

Weijers, J.W.H., Schouten, S., Schefuss, E., Schneider, R.R. and Sinninghe Damsté, J.S., 2009. Disentangling marine, soil and plant organic carbon contributions to continental margin sediments: A multi-proxy approach in a 20,000 year sediment record from the Congo deep-sea fan. Geochimica and Cosmochimica Acta 73, 119–132.

Weijers J.W.H., Schefuss E., Kim J.H., Sinninghe Damsté J.S. and Schouten, S., 2014. Constraints on the sources of branched tetraether membrane lipids in distal marine sediments. Organic Geochemistry 72, 14–22.

Wentworth, C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. The Journal of Geology 30 (5), 377-392.

Wenzhöfer, F. and Glud, R.N., 2002. Benthic carbon mineralization in the Atlantic: a synthesis based on in situ data from the last decade. Deep Sea Research Part I: Oceanography Research Paper 49, 1255–1279.

Wetzel, A., 1993. The Transfer of River Load to Deep-Sea Fans: A Quantitative Approach. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 77, 1679–1692.

Wilson, T.R.S., Thomson, J., Colley, S., Hydes, D.J., Higgs, N.C. and Sorensen, J., 1985. Early organic diagenesis: The significance of progressive subsurface oxidation fronts in pelagic sediments. Geochimica and Cosmochimica Acta 49, 811–822.

Witte, U., Aberle, N., Sand, M. and 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.

Wold, S., Sjöström, M. and Eriksson, L., 2001. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. PLS Methods 58, 109–130.

Wollast, R., 1991. The Coastal Carbon Cycle: Fluxes, Sources and Sinks, in: Mantoura, R.F.C., Martin J.-M. and Wollast, R. (Eds.), Ocean Margin Processes in Global Change. J. Wiley & Sons, Chichester, pp. 365–382.

Worldwide marine radioactivity studies (WOMARS) Radionuclide levels in oceans and seas Final report of a coordinated research project., 2005. International Atomic Energy Agency, pp 187.

Xu, J.P., Noble, M.A., 2004. In-situ measurements of velocity structure within turbidity currents. Geophysical Research Letter 31, 1-4.

Zalasiewicz, J., Waters, C.N., Williams, M., Barnosky, A.D., Cearreta, A., Crutzen, P., Ellis, E., Ellis, M.A., Fairchild, I.J., Grinevald, J., Haff, P.K., Hajdas, I., Leinfelder, R., McNeill, J., Odada, E. O., Poirier, C., Richter, D., Steffen, W., Summerhayes, C., Syvitski, J.P.M., Vidas, D., Wagreich, M., Wing, S.L., Wolfe, A.P., An, Z. and Oreskes, N., in press. When did the Anthropocene begin? A mid-twentieth century boundary level is stratigraphically optimal. Quaternary International.

Zell, C., Kim, J.-H., Dorhout, D., Baas, M. and Sinninghe Damsté, J.S., 2015. Sources and distributions of branched tetraether lipids and crenarchaeol along the Portuguese continental margin: Implications for the BIT index. Continental Shelf Research 96, 34-44.

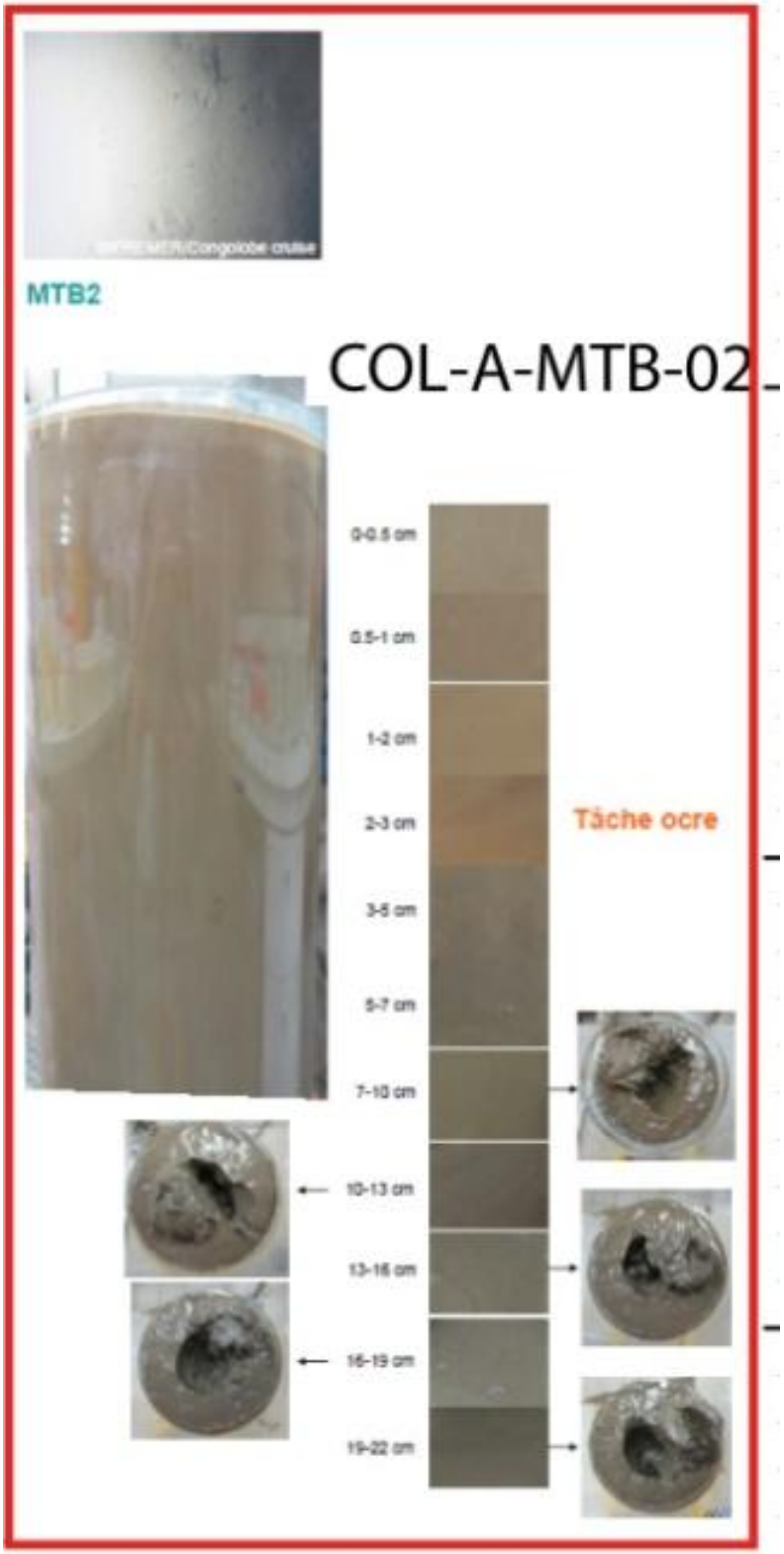
Zhang, Z., Metzger, P. and Sachs, J.P., 2014. Bound lipid biomarkers in sediments from El Junco Lake, Galápagos Islands. Organic Geochemistry 75, 122-128.

Zhu, C., Weijers, J.WH., Wagner, T., Pan, J-M. and Pancost, R.D., 2011. Sources and distributions of tetraether lipids in surface sediments across a large river-dominated continental margin. Organic Geochemistry 42, 376-386.

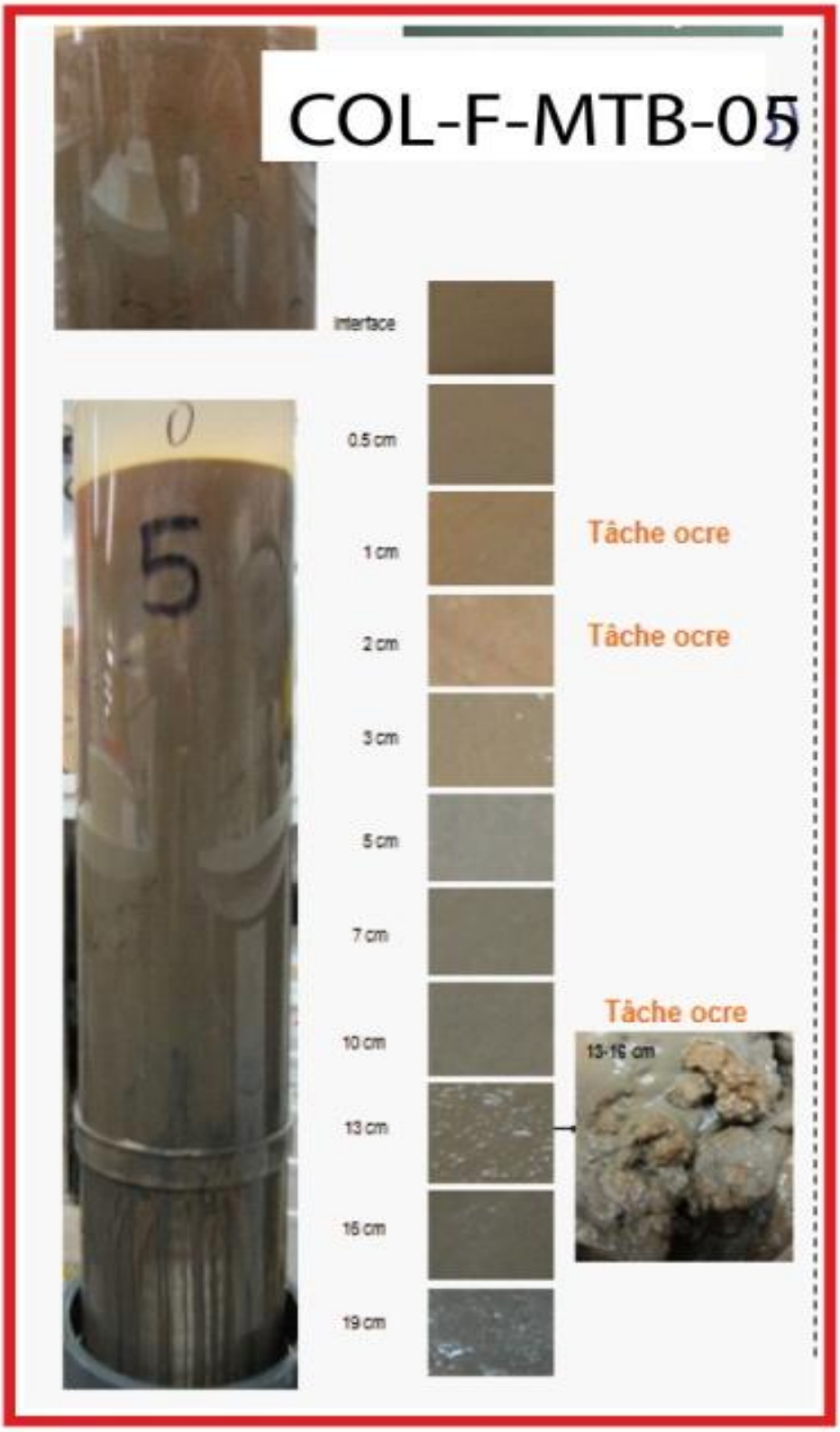
Zonneveld K.A.F., Versteegh G.J.M., Kasten S., Eglinton T.I., Emeis K.C., Huguet C., Koch B.P., De Lange G.J., De Leeuw J.W., Middelburg J.J., Mollenhauer G., Prahl F.G., Rethemeyer J. and Wakeham S.G., 2010. Selective preservation of organic matter in marine environments, processes and impact on the sedimentary record. Biogeosciences 7, 483-511.

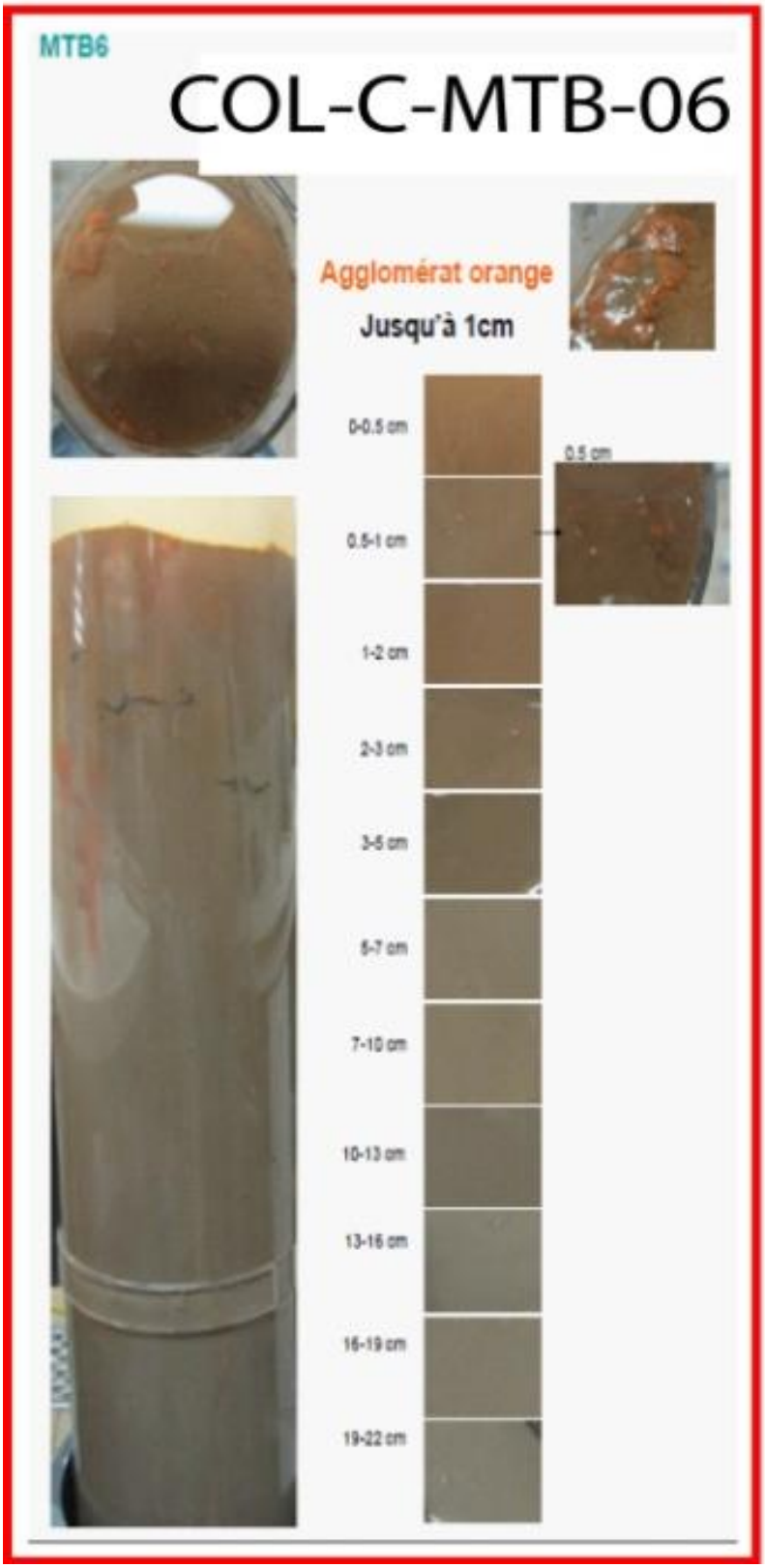
Annexes

Photographies des carottes multitubes analysées dans la thèse (Ifremer©) :



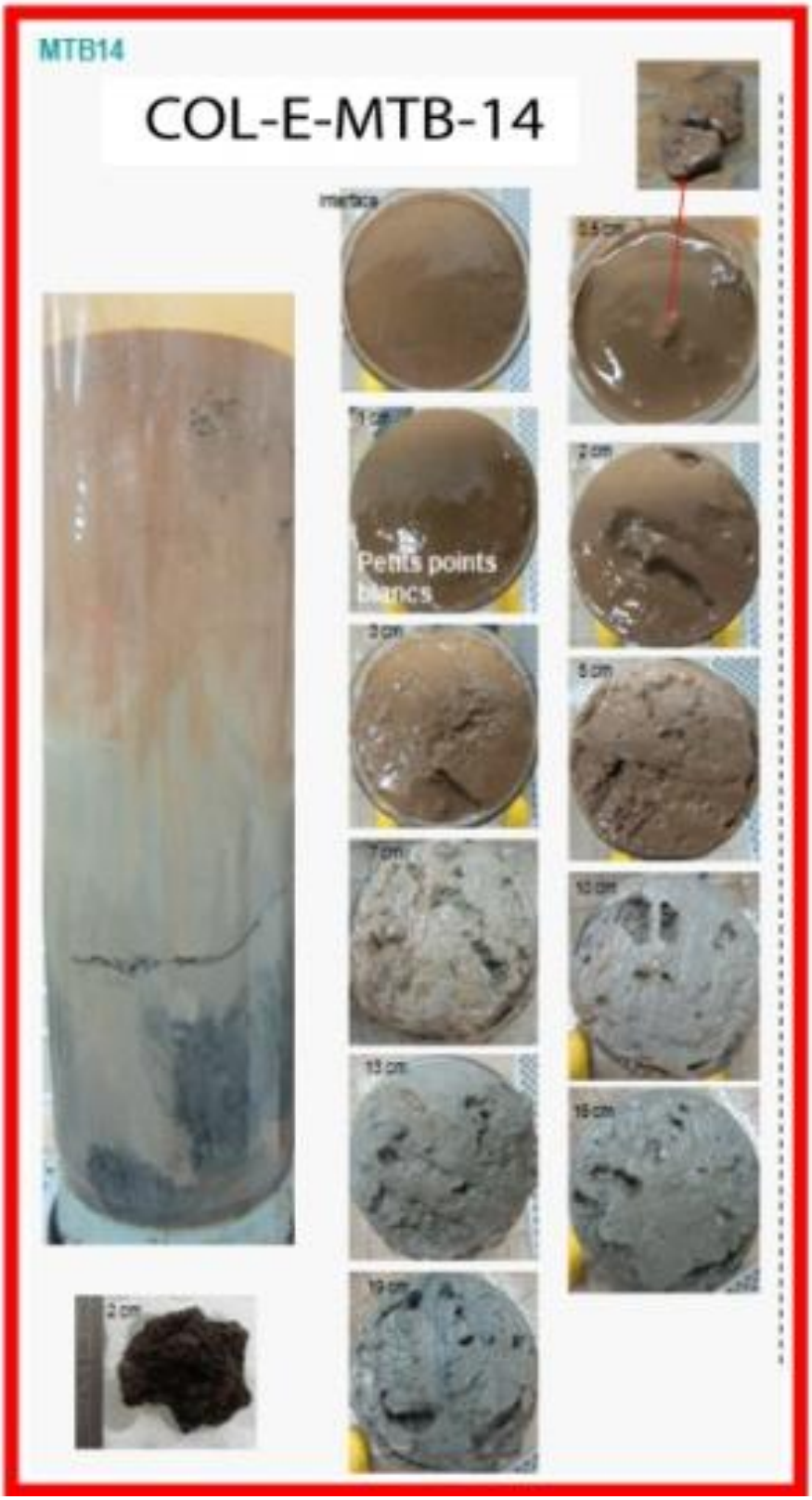
COL-A-MTB-03


COL-F-MTB-05
interface
0.5 cm
1 cm
2 cm
3 cm
5 cm
7 cm
10 cm
13 cm
16 cm
19 cm
Tâche ocre
Tâche ocre
Tâche ocre
13-16 cm


MTB6
COL-C-MTB-06
Agglomérat orange
Jusqu'à 1cm
0-0.5 cm
0.5 cm
0.5-1 cm
1-2 cm
2-3 cm
3-5 cm
5-7 cm
7-10 cm
10-13 cm
13-16 cm
16-19 cm
19-22 cm

COL-C-MTB-11
MTB11
IMG_1290
0-0.5 cm
0.5-1 cm
1-2 cm
2-3 cm
3-5 cm
5-7 cm
7-10 cm
10-13 cm
13-16 cm
16-19 cm
19-22 cm

MTB12
COL-B-MTB-12
interface
0.5 cm
1 cm
2 cm
3 cm
5 cm
7 cm
10 cm
13 cm
15 cm
19 cm
20 cm


MTB14
COL-E-MTB-14
matrice
Petits points blancs
2 cm

Résumé

Le complexe des lobes terminaux du système turbiditique du Congo, localisé à 760 km des côtes de l'Afrique Equatoriale et à 5000 m de profondeur, constitue un système sédimentaire unique pour étudier les transferts de matière organique dans l'Océan Atlantique. En effet, ce complexe, d'une superficie de 3000 km² environ, est actuellement le réceptacle final des apports turbiditiques, initiés dans le canyon du fleuve Congo. Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre du projet ANR-Congolobe, a pour objectif d'apporter des connaissances sur la composition biogéochimique de ces apports et d'apporter des conclusions sur leur(s) origine(s), leur distribution et leur devenir dans les sédiments. Pour ce faire, neuf carottes d'interface (~20 cm) et une carotte longue (~900 cm) prélevées en différents sites du complexe des lobes ont été étudiées. La stratégie employée a consisté (1) à réaliser une description des faciès et de la granulométrie des sédiments, (2) à réaliser une étude géochimique globale et moléculaire sur ces mêmes sédiments (%C_{org}, C/N, $\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{15}N$, ^{137}Cs, acides gras, tétraéthers) (3) à confronter les données acquises avec celles obtenues sur les sources initiales marines et terrestres par un modèle de mélange binaire ($\delta^{13}C_{org}$) et par une analyse discriminante (acides gras), (4) à considérer un site spécifique en tant que référence temporelle, (5) à combiner les données acquises à tous les sites dans une analyse multivariée pour appréhender le devenir de cette région à l'échelle millénaire. Tous les marqueurs considérés ont révélé que les sédiments des lobes constituent un véritable puits de matière organique particulaire terrigène en provenance du Congo. Les concentrations en carbone organique sont élevées dans les sédiments argilo-silteux (~3 à 5 %). 70 à 80 % de ce carbone organique dérive du fleuve et consiste en des débris végétaux et en de la matière organique altérée issue de l'érosion des sols, alors que les 20 à 30 % restants consistent en une matière organique marine très dégradée. Une analyse plus détaillée des biomarqueurs lipidiques suggère que la matière organique apportée par les turbidites est peu réactive, néanmoins, l'analyse des acides gras a permis de détecter la présence de composés marins frais dans certains échantillons. Une conclusion importante de cette étude est que tous les résultats portant sur la composition et la distribution de la matière organique dans les sédiments sont en accord avec les modalités de dépôt turbiditique (rapidité du transfert, fréquence des apports, épaisseur des dépôts) ainsi qu'avec les propriétés granulométriques des sédiments. Ces caractéristiques physiques permettent d'expliquer que la matière organique soit exceptionnellement bien préservée dans les couches anoxiques des sédiments, une observation valable à l'échelle des millénaires qui soulève l'intérêt de prendre en compte la région des lobes pour comprendre le devenir de la matière organique terrestre dans l'océan global.

Mots clefs: Fleuve Congo, Apports turbiditiques, Océan profond, Complexe des lobes terminaux, Matière (s) organique (s), Biogéochimie sédimentaire, Préservation.

Abstract

The terminal lobe complex of the Congo deep-sea fan, which is a unique region to study the transfer of organic matter from the land to the Atlantic Ocean, is located 760 km off the Equatorial African coast and at 5,000 m depth. This region covers 3000 km^2 and is the terminal receptacle of the particulate organic matter provided by turbidity currents originating from the Congo River canyon. This thesis is part of the Congolobe ANR-project and aims at providing information on the biogeochemical composition of these organic matter inputs to study their origin, distribution and fate in lobe complex sediments. Nine short sediment cores (~20 cm) and one long core (~900 cm) were collected in different sites of the lobes complex for different sediment analyses. The strategy of the study consists of the following five analytical steps: (1) to achieve a facies and granulometry description of the sediments; (2) to study the global and molecular geochemical characteristics of the sediments (%OC , C/N, $\delta^{13}C_{org}$, $\delta^{15}N$, ^{137}Cs, fatty acids and tetraethers); (3) to compare these data to data from marine and terrestrial end-members using a binary mixing model ($\delta^{13}C_{org}$) and a discriminant analysis (fatty acids); (4) to consider a specific site as a time reference and (5) to discuss the fate of the sedimentary organic matter at the millennium time scale of the overall area by combining different data in a multivariate analysis. All the different proxies used in this study revealed that lobe sediments could be a sink for organic inputs from the Congo River. Organic carbon concentrations are high in silty-clay sediments (~3 to 5 %). Over the study region, 70 to 80 % of the organic carbon originate from the Congo River and consist of vegetal detritus and soil derived-OM. The remaining 20 to 30 % consists of highly degraded organic matter. A more detailed lipid biomarker analysis shows that the organic matter is poorly reactive; however, fatty acid analyses reveal the presence of fresh planktonic compounds in some samples. An important finding of this study is that the composition and the distribution of the organic matter in sediments are consistent with turbiditic deposition patterns (e.g., rapidity of transfer, frequency and thickness of deposits) as well as with the granulometry properties of the sediments from the terminal lobe complex. Due to the specific sediment characteristics, organic matter is exceptionally well preserved in the anoxic sediment layers, reaching back to millennial time scales. Hence, studying the lobe complex area is of great interest for a better understanding of the fate of terrestrial organic matter in the global ocean.

Keywords: Congo River, Turbiditic inputs, Deep-ocean, Terminal lobe complex, Organic matters, Sediment biogeochemistry, Preservation.