



HAL
open science

**Sédimentation organique profonde sur la marge
continentale namibienne (Lüderitz, Atlantique Sud-Est) :
impacts des variations climatiques sur la
paléoproduktivité**

Laetitia Pichevin

► **To cite this version:**

Laetitia Pichevin. Sédimentation organique profonde sur la marge continentale namibienne (Lüderitz, Atlantique Sud-Est) : impacts des variations climatiques sur la paléoproduktivité. Océan, Atmosphère. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004. Français. NNT : . tel-00110119

HAL Id: tel-00110119

<https://theses.hal.science/tel-00110119>

Submitted on 26 Oct 2006

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

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

THESE

PRESENTEE À

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Par **Laëtitia PICHEVIN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : OCEANOGRAPHIE, PALEO-OCEANOGRAPHIE

**Sédimentation organique profonde sur la marge continentale namibienne
(Lüderitz, Atlantique Sud-Est) : impacts des variations climatiques sur la
paléoproduktivité**

Soutenue le 19 février 2004

Après avis de :

Mme E. VERGES

M. L. BEAUFORT

DR CNRS (ISTO, Orléans, France)

DR CNRS (Cerege, Aix en Provence, France)

Rapporteurs

Devant la commission d'examen composée de :

M. R. SCHNEIDER

Mme E. VERGES

M. L. BEAUFORT

M. P. BERTRAND

M. J.-R. DISNAR

M. J. GIRAudeau

M. J.-L. PITTION

Professeur (DGO, Bordeaux, France)

DR CNRS (ISTO, Orléans, France)

DR CNRS (CEREGE, Aix en Provence, France)

DR CN (DGO, Bordeaux, France)

DR CNRS (ISTO, Orléans, France)

CR CNRS (DGO, Bordeaux, France)

Ingénieur (Total, Paris, France)

Président

Rapporteurs

Dir. Thèse

Examineurs

Remerciements

“Pour faire une thèse, il faut avoir les nerfs solides!” Tel est le conseil avisé que je me suis vu prodiguer par Thierry Mulder à la fin de mon DEA (je le remercie chaleureusement pour cette recommandation bienveillante). Or donc, les nerfs plus ou moins bien arrimés à l'épine dorsale selon le sens du vent ou la pluviométrie, je me suis attelée, tout au long de ces trois années, à mener à bien le travail dont l'aboutissement réside dans les quelques 250 pages qui suivent.

Les remerciements représentent souvent l'occasion de s'adonner à un lyrisme jusque là frustré par la rigueur de la rédaction scientifique. Je tenterai de ne pas me laisser aller à ce penchant. Toutefois, nombre de personnes traversent à cet instant mes pensées et m'inspirent la plus vive, la plus émue reconnaissance.

Je commencerai, bien sûr, par remercier Philippe Bertrand qui, sans me connaître, m'a accordé sa confiance. Par sa calme sagesse, il a su disperser certaines de mes angoisses et raviver ma motivation, parfois défaillante. Il a été un pilier, une amarre, un chef exigeant et compétent, une oreille disponible et indulgente, un conseiller circonspect... Comment être mieux dirigé ?

Le jour de mon arrivée à Bordeaux a été marqué par ma rencontre avec Philippe Martinez. Très vite, nos atomes crochus se sont mutuellement trouvés, et malgré quelques prises de bec (sans lesquelles l'amitié ne serait pas), nous avons depuis lors passé de longues heures, chaleureuses et complices, à rire, à parler, de tout. La science a bien sûr occupé nombre de ces moments. Les conseils, les idées, la culture scientifiques de Philippe m'ont été plus que précieux.

Elisabeth Vergès et Luc Beaufort ont accepté d'examiner cet ouvrage. Je leur en suis reconnaissante. J'ai eu l'occasion de rencontrer Luc sur le Marion Dufresne, pendant la mission MONA dont il assurait la direction scientifique. Avec l'aide de l'équipage, il a su catalyser cette alchimie complexe qui transforme le travail en plaisir. Elisabeth a traversé comme une flèche mes séjours orléanais. J'aimerais saluer sa formidable énergie, communicative et motivante.

Jean-Robert Disnar a accepté de codiriger cette thèse, c'est sous son hospice bienveillant que la majorité des analyses organiques a été réalisée. Sa sérénité quasi-“gandhienne”, son sens de la mesure, son humour un rien cynique, ont donné le ton à mes séjours à l'ISTO. Je ne remercierai jamais assez Mohammed Boussafir. Il m'a accompagné de

sa gentillesse, sa disponibilité et sa compétence, pas à pas, pendant l'ensemble des analyses effectuées à Orléans, et apporté ses conseils jusque dans la phase délicate de la rédaction. En passant par Orléans, je remercie Pierre, Cyril, Yoann, Jérémy, Marielle, Patrick Albéric, Fatima Laggoun-Défarges....

A Paris, je remercie l'équipe du Muséum, formée de François Fröhlich, Aïcha Gendron-Badou et Anne-Marie Brunet, ainsi que celle de Jussieu, constituée de François Baudin, Romain et Raphaël. Grâce à eux, l'indifférence urbaine de Paris s'est parée d'atours familiaux.

A Bordeaux, je remercie Jacques Giraudeau, Michel Cremer, Jean-Jacques Pichon, Xavier Crosta, Jean-Louis Turon, Ralph Schneider, Jean-Pierre Peypouquet, l'ensemble des doctorant(e)s ...pour les discussions, les indignations, les repas, les rires partagés.

Les équipes technique (Gérard Chabaud, Domi Poirier, Karine Charlier, Isabelle Billy, ...), de la bibliothèque (Cathy Faytou et Annie Lalaude), et du secrétariat (spécialement Nicole Skovron et Véronique Bénard) se sont toujours rendues disponibles. Toujours de bonne humeur, elles adoucissent considérablement le pendant fastidieux (analytique, bibliographique ou administratif) de la recherche scientifique : merci à vous.

Mes parents m'ont permis de faire ces interminables études, quoique toujours un peu inquiets quant à leurs finalité et utilité. Merci de m'avoir fait confiance, a priori.

“La prochaine fois que vous voyagerez en auto sur une route campagnarde, observez l'attitude d'un lapin pris dans l'éclat des phares – ses yeux vitreux, ses pattes rigides. N'y a t'il pas de bonnes raison de penser qu[e] (...) les attitudes, les positions fausses, artificielles, adoptées par la race humaine, sont dues aux projecteurs qui paralysent la libre activité des facultés humaines et qui inhibe la faculté humaine de changer, de créer de nouveaux points d'attache, de nouveaux ensembles, exactement comme un phare puissant paralyse les petites créatures qui se précipitent hors de l'obscurité vers les rayons du phare ? (...) Nous avons quelques raisons de croire que seule l'obscurité peut préserver la tranquillité et la liberté, le pouvoir de changer et le pouvoir de grandir. De croire que, si nous voulons aider l'esprit humain à créer, l'empêcher de se figer dans la routine et de tracer toujours la même ornière, il nous faut faire tous nos efforts pour l'ensevelir de la plus noire obscurité.”

Virginia Woolf, Trois Guinées (1938)

Avant propos

Le système d'upwellings sud africain compte parmi les zones les plus productives de l'océan. Il est constitué d'une série de cellules d'upwelling s'échelonnant sur plus de 2500 km du nord au sud, depuis la marge angolaise jusqu'à Cape Town en Afrique du Sud. Les enregistrements sédimentaires des carottes prélevées dans le bassin namibien présentent des teneurs de 5 à 20% de COT à 1000 m et jusqu'à 8% à plus de 3500 m de profondeur. De telles concentrations en matière organique dans les zones océaniques profondes sont considérées comme exceptionnelles et sont traditionnellement attribuées à des transports gravitaires de sédiments du plateau ou de haut de pente, riches en carbone organique, vers les zones profondes. Il s'agit toutefois d'un phénomène relativement localisé qui ne peut être invoqué ici pour expliquer les teneurs observées à l'échelle de la marge, d'autant plus que les carottes révèlent des faciès strictement pélagiques non perturbés.

Comprendre les mécanismes et facteurs qui, à travers les deux derniers cycles climatiques, ont présidé à une telle accumulation de matière organique sur la pente continentale nous est apparu primordial à plusieurs égards. D'une part, le développement de la prospection pétrolière off-shore requiert l'élargissement des champs d'investigation : en mettant en lumière des conditions de formation de roches mères encore peu (re)connues, l'étude du cas du Benguela peut faciliter l'identification de nouvelles régions pétrolifères. D'autre part, le rôle central accordé au cycle du carbone dans la régulation du climat mondial fait des systèmes d'upwellings l'un des moteurs supposés des variations climatiques quaternaires.

Notre étude porte sur trois carottes distribuées sur la pente continentale, selon un transect perpendiculaire à la côte et à la verticale de la cellule physiquement la plus active du courant du Benguela. Le but de notre travail est d'offrir une vision synoptique du fonctionnement transmarge de l'upwelling depuis les deux derniers cycles climatiques. La démarche adoptée s'articule en deux étapes. La première partie de l'ouvrage constitue une description de la matière organique préservée dans les sédiments, des points de vue de sa distribution spatio-temporelle, sa quantité et sa qualité, ses formes d'occurrence, ses signatures chimiques et moléculaires et les mécanismes de préservation impliqués dans sa conservation. A la lumière de cet inventaire, nous nous proposons d'examiner les causes du

stockage important de matière organique et de ses variations dans le temps et dans l'espace. En contexte d'upwelling côtier, les cycles des nutriments et les circulations atmosphérique et océanique, tant aux échelles locales que globales, déterminent la production de matière organique. La deuxième partie de cet ouvrage s'attache donc à contraindre les variations passées des conditions de vents, de niveau marin, de masse d'eau, de disponibilité en nutriments,...et à comprendre leurs effets sur l'accumulation de matière organique au niveau du transect étudié. Le chapitre introductif dépeint les contextes climatiques et pétroliers dans lesquels s'inscrit cette étude et, afin d'asseoir notre raisonnement et nos interprétations, offre une description du fonctionnement de l'upwelling ainsi qu'un résumé bibliographique des principaux processus ponctuant l'histoire de la matière organique marine, depuis sa production en surface de l'océan jusqu'à son enfouissement durable dans le sédiment.

L'étude présentée a été réalisée dans le cadre d'un programme de recherche « GDR marges : sédimentation organique profonde » rassemblant plusieurs institutions (le Département de Géologie et Océanographie de Bordeaux 1, l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, le Muséum d'Histoire Naturelle de Paris). Ce programme a permis de nombreuses collaborations et a constitué un environnement scientifique riche et varié. Le financement a été fourni par Total.

Avertissement

Dans la mesure où l'étude synthétisée ici aborde la question de l'accumulation sédimentaire de matière organique associée à l'un des systèmes océaniques les plus productifs du monde, les données produites ainsi que leurs interprétations intéressent particulièrement deux domaines distincts de la géologie : l'un étudie les relations entre les variations climatiques et le cycle du carbone, l'autre se consacre à la recherche d'analogues modernes de roches mères pétrolières. Ainsi, deux grilles de lecture peuvent être appliquées à cet ouvrage, une grille "paléoclimatique" et une grille "pétrolière".

J'ai pour ma part utilisé la grille "paléoclimatique" en dehors des chapitres consacrés spécifiquement aux implications pétrolières, et cela pour deux raisons. La première était mon souhait d'éviter la lourdeur d'un double "discours". La seconde découle de l'environnement de travail, universitaire plutôt qu'industriel, dont j'ai bénéficié tout au long de ma thèse.

En revanche, on peut considérer que les termes "pompe biologique efficace" et "enfouissement important de matière organique" sont équivalents et pourront être substitués l'un à l'autre selon la grille que le lecteur préférera utiliser.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	11
CONTEXTES ET ETAT DES CONNAISSANCES	11
Chapitre 1. Variations climatiques et cycle du carbone	13
1.1) <i>Vers un réchauffement global?</i>	13
1.2) <i>La théorie astronomique du climat</i>	14
1.3) <i>Le rôle de l’océan</i>	16
1.4) <i>Le cycle du carbone : forçage climatique et enjeux</i>	18
Chapitre 2. La formation des roches-mères de pétrole en environnement océanique profond	26
Chapitre 3. Les upwelling côtiers mondiaux : principes généraux.....	28
3.1) <i>Le phénomène physique</i>	28
3.2) <i>Implications bio-géo-chimiques</i>	30
Chapitre 4. La matière organique marine : de la production primaire à l’enfouissement sédimentaire	32
4.1) <i>La production marine</i>	32
4.2) <i>L’exportation</i>	37
4.3) <i>Du dépôt à l’enfouissement : dégradation et préservation de la matière biogénique</i>	41
PREMIERE PARTIE	51
L’ACCUMULATION DE MATIERE ORGANIQUE EN DOMAINE DE PENTE CONTINENTALE.....	51
Chapitre 1. Organic matter accumulation and preservation controls in a deep-sea modern environment: An example from Namibian Slope sediments.....	53
1. <i>Introduction</i>	56
2. <i>Rationale</i>	57
3. <i>Study area and sediment composition</i>	59
4. <i>Analytical methods</i>	59
5. <i>Results and Interpretations</i>	62
6. <i>Implications</i>	70
7. <i>Conclusions</i>	76
Chapitre 2. Structure et composition de la matière organique.....	84
2.1) <i>Composition moléculaire de la MO</i>	84
2.2) <i>Comparaison des quatre protokérogènes</i>	98
2.3) <i>Comparaison avec d’autres sédiments organiques récents et une formation ancienne (le Kimméridgien du Yorkshire)</i>	105
Chapitre 3. Conclusions.....	108
DEUXIEME PARTIE.....	111
VARIATIONS CLIMATIQUES ET PRODUCTIVITE DU SYSTEME D’UPWELLINGS DU BENGUELA	111
Chapitre 1. L’upwelling sud africain actuel	113
1.1) <i>Environnement hydrographique et implications dans la circulation océanique générale</i>	113

1.2) <i>Caractéristiques physiques des upwellings sud africains</i>	117
1.3) <i>Les flux de nutriments en surface</i>	123
1.4) <i>Productivité et distribution spécifique de la biomasse</i>	127
Chapitre 2. Le COT : marqueur de flux organiques et de paléproductivité ?	129
2.1) <i>Apports et dissolution des carbonates</i>	129
2.2) <i>L'influence de l'eustatisme sur l'exportation</i>	135
Chapitre 3. A 190 kyr record of lithogenic grain-size on the Namibian slope: Forging a tight link between past wind-strength and coastal upwelling dynamics	139
1. <i>Introduction</i>	140
2. <i>Aeolian dynamics and lithogenic supply to the sea</i>	141
3. <i>Methods</i>	142
4. <i>The wind-strength proxy</i>	145
5. <i>Upwelling dynamics: paleowind and SST records</i>	147
6. <i>Warm water intrusion in the coastal Benguela system</i>	148
7. <i>Conclusions</i>	151
Chapitre 4. Nitrogen cycling on the Namibian shelf and slope over the last two climatic cycles: Local and global forcings.....	155
1 <i>Introduction</i>	156
2 <i>The fate of the marine Nitrogen and the $\delta^{15}N$ signal</i>	157
3 <i>Study area</i>	158
4 <i>Methods</i>	160
5. <i>Results and interpretations</i>	161
6. <i>Implications for nitrate inventory</i>	168
7. <i>Conclusions</i>	176
Chapitre 5. Impacts des cycles locaux et globaux de la Silice	183
5.1) <i>Le cycle marin de la silice et son couplage avec le cycle du carbone</i>	183
5.2) <i>L'accumulation de silice biogène sur la marge sud africaine (Lüderitz)</i>	186
5.3) <i>Causes des variations d'accumulation de silice biogène sur la pente namibienne</i>	192
5. 4) <i>Conclusions</i>	199
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	203
REFERENCES	209
LISTE DES FIGURES	229
ANNEXE 1 : LA PYROLYSE ROCK EVAL 6	241
ANNEXE 2 : PREPARATION DE LA MATIERE ORGANIQUE OBSERVEE AU MET	244
ANNEXE 3 : PYROLYSE "ON-LINE" AU POINT DE CURIE	246
ANNEXE 4 : SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER	247
ANNEXE 5 : OBSERVATIONS DE LA MO EN MICROSCOPIE OPTIQUE ET AU MET : QUELQUES PHOTOS.....	249

INTRODUCTION
CONTEXTES ET ETAT DES CONNAISSANCES

Chapitre 1. Variations climatiques et cycle du carbone

1.1) Vers un réchauffement global?

L'essor technologique et industriel initié par les nations occidentales il y a quelques 150 ans a eu pour conséquence la profonde et rapide modification de l'habitat humain, au sens écologique du terme. Permettant une disponibilité et une utilisation plus immédiates des ressources alimentaires et énergétiques, les progrès technologiques ont participé à l'amélioration des conditions de vie humaine, aux dépens, cependant, du milieu naturel : la pollution des ressources en eau, la diminution dramatique des réserves halieutiques, l'injection massive de CO₂, CH₄, N₂O dans l'atmosphère sont quelques uns des effets les plus préoccupants du développement industriel sur l'environnement. En particulier, l'augmentation exponentielle de la pression de CO₂ (P_{CO₂}) atmosphérique (30% en 150 ans) semble directement imputable à la combustion des énergies fossiles (figure 1A).

Le dioxyde de carbone fait partie des gaz dits à effet de serre, de même que le méthane et la vapeur d'eau. L'action de tels gaz sur la température terrestre est liée à leur capacité à retenir le rayonnement infrarouge émis par la terre. En l'absence de ce phénomène, la terre n'aurait pu bénéficier des températures clémentes qui ont été nécessaires au développement de la vie. Or, depuis 1850, on assiste à un réchauffement moyen de la surface terrestre de 0,5 à 0,7 degré.

L'établissement d'une relation directe entre ce réchauffement et l'augmentation d'origine anthropique de la quantité de gaz à effet de serre dans la basse atmosphère est de moins en moins controversée (nous ne disposons, il est vrai, que d'un recule de 150 ans pour estimer les répercussions des émanations de CO₂ sur le climat). Le caractère réversible de ce phénomène est encore très incertain, même dans l'hypothèse d'un arrêt de l'utilisation des énergies fossiles. Quels seront les effets à court, moyen et long termes de l'industrialisation sur le climat futur? Pour répondre à cette question, il nous faut comprendre les causes des variations climatiques passées et leur relation avec le cycle du carbone.

L'histoire climatique et tectonique de la terre nous est accessible à travers les archives terrestres telles les carottes de glaces, les carottes marines ou les anomalies magnétiques enregistrées dans certains minéraux, par exemple. Le déchiffrement de ces enregistrements, bien que délicat et continuellement remis en question, révèle que de nombreuses et profondes

variations climatiques ont eu lieu à toutes les époques géologiques et avec des cyclicités impliquant des échelles de temps très variables, allant du millier aux millions d'années.

Depuis trois millions d'années, le climat terrestre oscille entre des époques froides dites glaciaires, caractérisées par le stockage aux pôles de grandes quantités d'eau douce sous forme de larges calottes de glace (dans l'hémisphère nord surtout), et d'intervalles chauds, dits interglaciaires, périodes de fonte des glaces polaires. Les variations de la quantité relative d'eau stockée sous forme de glace aux pôles ont été pour la première fois quantifiées par Emiliani, dans les années 50, à travers les mesures de la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) des carbonates constitutifs des tests de foraminifères. Du fait d'un fractionnement physique entre les isotopes de l'oxygène, les calottes se forment préférentiellement avec de l'eau contenant l'isotope léger (^{16}O). Au fur et à mesure de l'extension des calottes de glace, le niveau marin baisse et l'eau de mer se trouve progressivement enrichie en isotope lourd (par rapport au standard atmosphérique). Les foraminifères synthétisent leur test calcaire en prélevant les atomes d'oxygène présents dans leur milieu de vie et enregistrent donc les modifications qui l'affectent : le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères est d'autant plus élevé que le niveau marin relatif est bas, que le climat global se refroidit. La courbe $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères témoigne donc assez fidèlement des variations du volume des glaces aux hautes latitudes (figure 1B).

1.2) La théorie astronomique du climat

Les refroidissements et réchauffements successifs connus par la terre dès le milieu du Pliocène se produisent de façon périodique et sont par conséquent appelés "cycles climatiques". Ces cycles enregistrés dans les archives sédimentaires décrivent des oscillations irrégulières qui, une fois filtrées mathématiquement (analyses spectrales), s'avèrent être principalement la combinaison de trois cyclicités de périodes 21, 41 et 100 mille ans.

Cette observation a mené à l'établissement de la théorie astronomique du climat, c'est à dire, à l'idée que le climat terrestre est modulé par la variation des positions relatives de la terre et du soleil. En effet, dès 1924, Milankovitch estime que les variations d'ensoleillement reçu par la terre sont liées aux modifications de l'orbite terrestre. On distingue trois types de variations orbitales :

(1) La forme de l'écliptique, orbite décrite par la terre autour de son astre, change avec des périodicités de 100000 et 40000 ans.

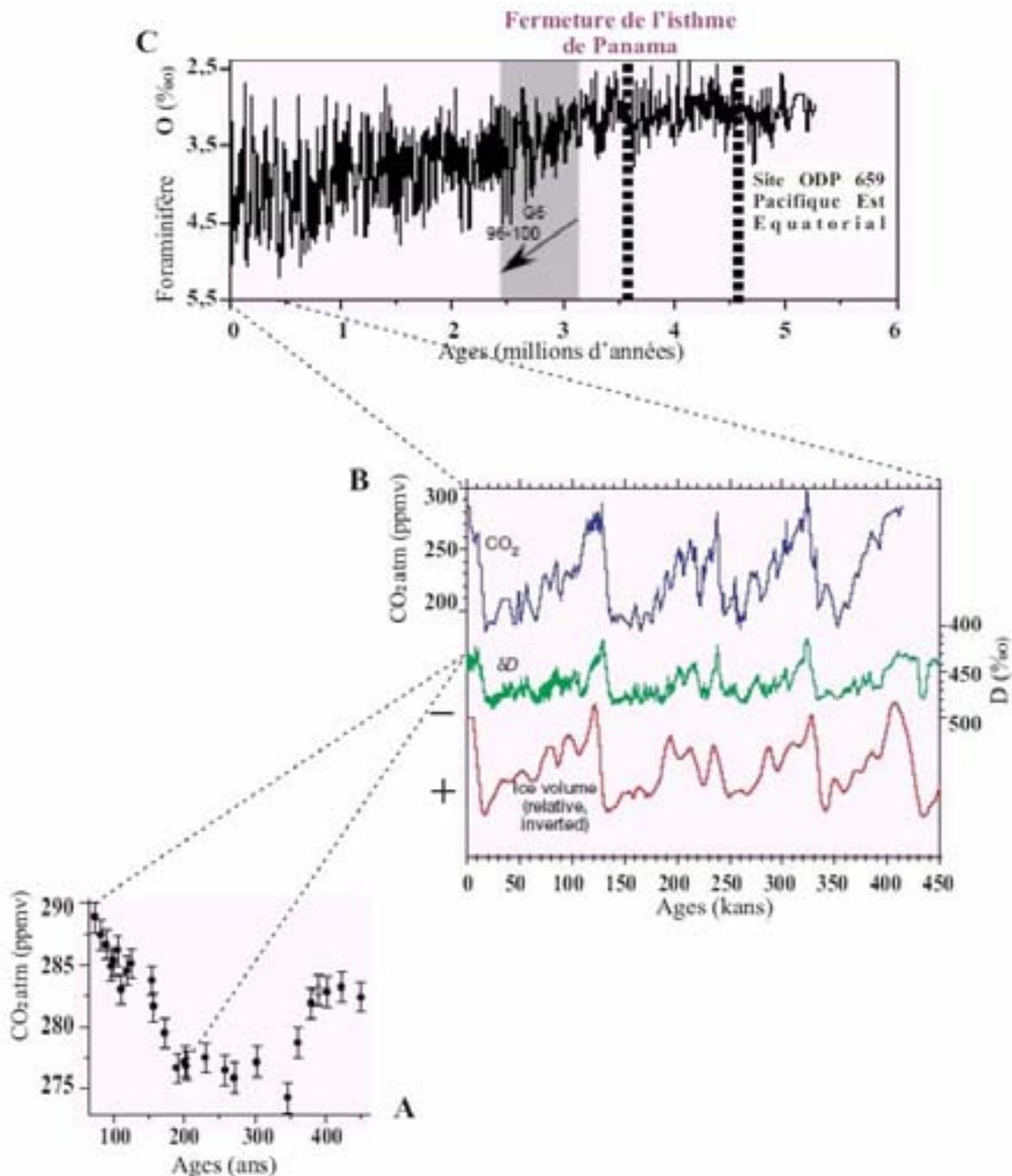


Figure 1: Les cycles climatiques quaternaires. A) d'après Indermühle et al. (1999), l'augmentation du taux de CO₂ atmosphérique enregistrée dans les carottes de glace de Bird et Taylor Dome (Antarctique) depuis les derniers siècles. B) d'après Sigman & Boyle (2000), les variations du taux de CO₂ atmosphérique enregistrées à Vostok depuis 450 kans et leur relation avec le volume de glace aux pôles (basé sur le signal isotopique de l'O des foraminifères benthiques) et la température en Antarctique (D). C) d'après Haug & Tiedeman (1998), l'établissement des glaciations il y a environ trois millions d'années, mis en évidence par la composition isotopique des foraminifères épibenthiques d'un forage ODP dans le Pacifique équatorial.

(2) L'obliquité de l'axe de rotation de la terre oscille entre 21,5 et 24,5° avec une période de 41000 ans.

(3) La position de la terre sur l'écliptique pour une date astronomique donnée varie avec des périodicités de l'ordre de 19000 et 23000 ans. La précession des équinoxes influe sur la distance terre-soleil en fonction de la saison.

Mais les effets des variations orbitales sur le bilan énergétique terrestre ne permettent pas d'expliquer l'amplitude des changements climatiques enregistrés. En effet, à l'échelle du million d'années, les mouvements rotationnels et orbitaux de la terre autour du soleil sont stables (Berger et al., 1992 dans Lambeck et al., 2002). Or, depuis trois millions d'années, les cycles glaciaires/interglaciaires sont de plus en plus marqués et le $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates marins de plus en plus lourds, traduisant un refroidissement croissant de la surface de la terre. Par ailleurs la dominance de la cyclicité climatique de période 100000 ans, caractéristique des derniers cycles, n'est enregistrée par les variations du volume des glaces que depuis moins d'un million d'années. La non linéarité entre les forçages orbitaux et la réponse climatique de la terre montre que l'impact des paramètres astronomiques sur les variations climatiques est modulé par l'existence de phénomènes internes capables d'amplifier, par mécanisme de feed back, le forçage orbital.

1.3) Le rôle de l'océan

L'édification de calottes glaciaires aux pôles nécessite le concours d'hivers doux et pluvieux, de manière à transporter de l'humidité sous forme de neige aux hautes latitudes, et d'étés relativement frais, prévenant ainsi la fonte des glaces. Si certaines configurations astronomiques sont favorables à la mise en place de cette situation climatique particulière, l'océan, du fait de son importante capacité calorifique comparée à celle des continents, est à même de moduler les contrastes climatiques saisonniers en stockant l'énergie puis en la redistribuant vers l'atmosphère sous forme de chaleur latente (vapeur d'eau). Cette propriété permet, par ailleurs, le transport de chaleur d'un point à un autre du globe. Dans l'Atlantique Nord, le déséquilibre dans le bilan radiatif entre l'équateur et le pôle implique le déplacement vers le nord des eaux de surfaces : c'est le Gulf Stream. Ainsi, la différence d'ensoleillement entre les hautes et les basses latitudes est en partie compensée par un apport de chaleur en mer de Norvège. Une fois la chaleur latente restituée à l'atmosphère, les eaux superficielles dépassent un seuil de densité critique et plongent pour former l'Eau Profonde Nord Atlantique (NADW). L'Atlantique Nord est la principale zone de formation d'eau profonde. Il en existe

deux autres, en mer de Weddell et en mer de Ross, dans l'océan austral. Ces masses d'eau profonde forment un véritable tapis roulant capable d'alimenter en oxygène la plupart des bassins océaniques mondiaux et de recycler une partie importante des sels et métaux impliqués dans les cycles biogéochimiques (figures 2 et 3). De ce point de vue également, la circulation océanique mondiale, autrement appelée Circulation Thermo-Haline (THC), joue un rôle important dans la modulation du climat (cf. paragraphes suivants).

Il y a 20000 ans, les calottes de glace qui recouvraient l'Europe (calottes fennoscandienne et groenlandaise) et l'Amérique du Nord (laurentide) ont commencé à régresser et, depuis l'Holocène (11,000 ans B.P. environ), n'occupent plus que les latitudes les plus septentrionales des continents. Le Gulf Stream pénètre ainsi jusqu'en Mer de Norvège, subit un refroidissement intense, plonge jusqu'à une profondeur de 4000 mètres et ventile efficacement l'ensemble de l'océan profond (mode "warm", figure 4, d'après Rahmstorf, 2002). Lors du dernier maximum glaciaire (LGM), la mer de Norvège était englacée et le Gulf Stream plongeait dans l'océan ouvert, près de l'actuel Front Polaire. On pense qu'alors la formation d'eau profonde était réduite, la chaleur délivrée aux hautes latitudes moins importante et la ventilation des eaux profondes moins efficace (mode "cold"), participant ainsi positivement à la glaciation.

Ainsi, l'océan, à travers l'apport de chaleur aux hautes latitudes, amplifie le forçage orbital. La raison pour laquelle cette amplification n'est effective que depuis trois millions d'années réside, semble t'il, dans la distribution géographique des continents et des océans. Une hypothèse séduisante avancée pour expliquer la mise en place des glaciations dans l'Hémisphère Nord est la fermeture de l'isthme de Panama (Maier-Reimer et al., 1990), dont la phase finale se situe entre 3,6 et 2,7 millions d'années B.P. (Haug et Tiedeman, 1998, figure 1C). Selon cette hypothèse, l'interruption de la connexion entre l'Atlantique et le Pacifique aux basses latitudes a eu pour effet la déflexion vers le nord des courants superficiels, en d'autres termes, une intensification du Gulf Stream et l'établissement de la THC.

Le mécanisme autorisant le passage du mode glaciaire au mode interglaciaire n'est cependant pas élucidé. Un autre mode de fonctionnement de la THC est illustré dans la figure 4. Il s'agit du mode "Off", c'est à dire de l'arrêt complet de la formation d'eau profonde en Atlantique Nord (Elliot et al., 2002) dû à l'apport massif d'eau douce provenant de la fonte des calottes. On pense que cet arrêt de la circulation s'est produit il y a 12000 ans environ, c'est à dire au coeur de la dernière déglaciation, et a entraîné un refroidissement momentané du climat. Cet événement froid, appelé Heinrich-0 ou Younger Dryas, survient rapidement

après une phase de réchauffement intense. Ce type de variations abruptes (1000 ans) a eu de nombreux précédents, les oscillations de Dansgaard-Oeschger, et suggère que le fonctionnement de la THC est seuillé, c'est à dire, que sa stabilité ne peut être maintenue dès l'instant que les forçages thermiques ou halins dépassent un certain seuil (Clark et al., 2002). Par conséquent, le basculement d'un mode de circulation à l'autre ne peut être expliqué qu'en faisant intervenir un autre type de forçage interne, capable de "pousser" le système océan-atmosphère hors de l'équilibre.

1.4) Le cycle du carbone : forçage climatique et enjeux

L'analyse des bulles de gaz piégées dans les glaces de l'Antarctique (Vostok) montre que la quantité de CO₂ atmosphérique a varié à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires. Une corrélation très nette, quoique non linéaire, existe entre cette quantité et le volume de glace polaire : la pression partielle de CO₂ atmosphérique (P_{CO_2}) est faible pendant les phases froides (180-200 ppmv pendant le LGM) et augmente clairement pendant les phases chaudes (280 ppmv pendant l'Holocène préindustriel). Le méthane et l'oxyde d'azote montrent les mêmes variations (Sowers et al., 2003). Ces trois gaz participent à l'effet de serre, la modification de leur concentration dans l'atmosphère est donc susceptible d'exercer un forçage sur le climat en jouant sur le bilan thermique terrestre. L'action probable de ce feedback positif sur le système terre-atmosphère est considérée, depuis ces vingt dernières années, comme le mécanisme clef des variations climatiques quaternaires.

Le cycle global du carbone est schématisé sur la figure 5 (Sigman et Boyle, 2000). La diminution du réservoir atmosphérique pendant les phases glaciaires implique que le stockage de carbone dans les autres réservoirs ait été plus efficace. Quels mécanismes peut-on invoquer pour expliquer un tel déplacement des flux de carbone à l'échelle des cycles climatiques quaternaires ?

Changements dans le stock de C continental

Le réservoir continental de carbone se compose essentiellement du couvert végétal et des roches carbonatées et carbonées. L'augmentation de l'étendue des zones désertiques, des glaciers et calottes au détriment des forêts semble avoir été caractéristique des périodes glaciaires. Par ailleurs, la baisse du niveau marin relative contemporaine de l'extension des calottes de glace, aurait permis le lessivage de sédiments du plateau continental, riches en carbone organique. Les mesures du rapport $^{13}C/^{12}C$ des tests de foraminifères indiquent que

l'exportation de C depuis les continents vers l'océan et l'atmosphère était de l'ordre de 500 Pg (1 Pg = 10^{15} g) lors du dernier âge glaciaire et aurait contribué à une augmentation de la P_{CO_2} de l'ordre de 45 ppmv (Sigman and Boyle, 2000). Le lessivage des roches carbonatées du plateau, en revanche, contrebalance quelque peu cette augmentation en jouant sur l'alcalinité de l'océan (Broecker et Henderson, 1998). En revanche, les variations de P_{CO_2} précèdent celles du volume de glace, ce qui exclut que le niveau marin ait joué un rôle initiateur dans la déglaciation (Archer et al., 2000). Quoiqu'il en soit, les variations affectant le réservoir continental de C n'ont pas agité dans le sens de la diminution de l'effet de serre pendant le dernier glaciaire.

Le stockage dans l'océan

L'océan est quantitativement le plus important réservoir de C, après le réservoir sédimentaire. Les échanges de CO_2 entre l'océan de surface et l'atmosphère dépendent de la P_{CO_2} de chacun des deux compartiments. Quand la P_{CO_2} de l'océan de surface est plus faible que celle de l'atmosphère, le transfert net de CO_2 se fait vers l'océan. Deux facteurs influencent ce transfert : la température et la composition chimique des eaux superficielles.

La température de l'océan et la salinité

Le CO_2 a la particularité d'être d'autant plus soluble que l'eau est froide. Or, il est démontré que la température de l'océan lors du dernier glaciaire était plus faible de 3 à 5°C, aux hautes et basses latitudes (Maschiota et al., 1999 ; Crowley, 2000 ; Calvo et al., 2001). En revanche, en raison du stockage d'eau douce aux pôles, la concentration en sels de l'océan était supérieure d'environ 3%, ce qui tend à réduire la solubilité du CO_2 dans l'eau. Ainsi, le refroidissement de l'océan ne peut expliquer à lui seul la diminution de la P_{CO_2} atmosphérique enregistrée pendant les périodes glaciaires (Archer et al., 2000).

L'alcalinité de l'océan

Le carbone inorganique dissous (DIC) dans l'océan est présent sous forme de plusieurs espèces chimiques à l'équilibre : CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . La proportion de chacune de ces molécules dans l'océan dépend du pH. L'augmentation de l'alcalinité de l'océan (toute chose restant égale par ailleurs) déplace l'équilibre des carbonates dans le sens d'une diminution de la P_{CO_2} et contribue donc au prélèvement de CO_2 atmosphérique par l'océan de surface (Broecker et Peng, 1984).

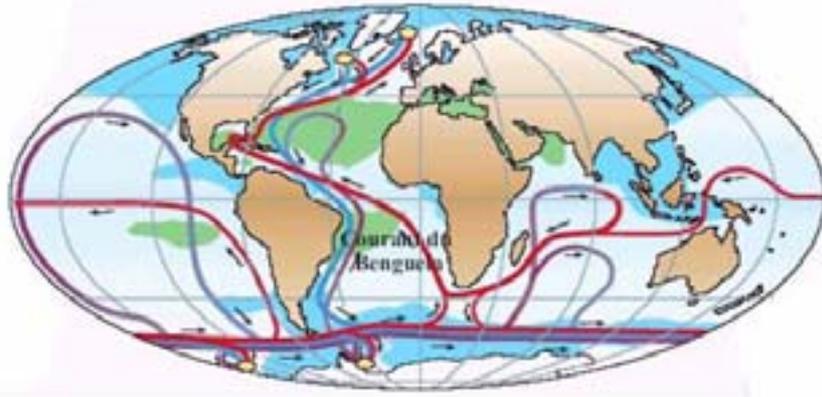


Figure 2 : La circulation thermo-haline (d'après Rahmstorf, 2002). Les courants de surface sont figurés en rouge, les masses d'eau profonde en bleu. Les principales zones de formation d'eau profonde sont marquées par les disques jaunes. Les salinités élevées (>36‰) correspondent aux zones vertes, les salinités faibles (<34‰) aux zones bleues.

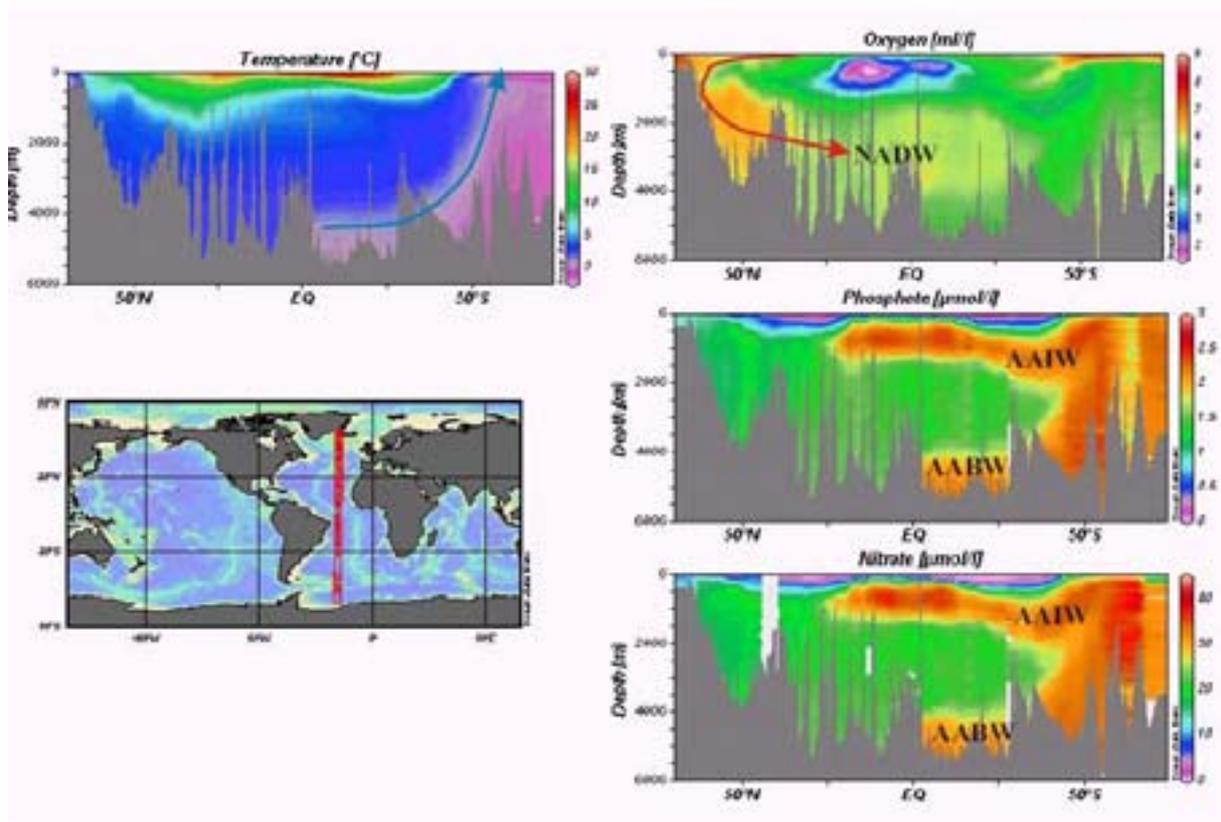


Figure 3 : Les masses d'eau Atlantiques et leurs principales caractéristiques. L'eau profonde Nord Atlantique (NADW) alimente le bassin en oxygène du nord au sud, puis passe dans l'océan Austral. La remontée d'eau profonde Antarctique (AABW) correspond à l'affleurement de la thermocline et amène en surface une quantité importante de nutriments (nitrate et phosphate). Les eaux de surface plongent rapidement pour créer l'eau Intermédiaire Antarctique (AAIW).

Données ODV, Reid-Mantyla, accessibles sur www.pangea.de

Les carbonates (calcite surtout) produits par la biologie dans la zone photique sont en moyenne reminéralisés à 75% dans la colonne d'eau, augmentant progressivement le contenu en C et l'alcalinité du réservoir marin avec un rapport DIC/Alcalinité de 1/2. Par ailleurs, la calcite est d'autant plus soluble que la pression augmente. Il existe par conséquent une profondeur au delà de laquelle la concentration de CO_3^{2-} à saturation (concentration requise pour empêcher la dissolution de la calcite) devient supérieure à la concentration de CO_3^{2-} des eaux. Il s'agit de la profondeur de saturation ou Carbonate Compensation Depth (CCD). Elle se trouve à une profondeur voisine moyenne de 3,5km (dans l'Atlantique central). Cette profondeur correspond en général à la lysocline des carbonates, limite au delà de laquelle presque toute la calcite est dissoute. La dissolution de la calcite peut intervenir à des profondeurs plus faibles sur les marges, sous l'influence de la respiration oxygène de la matière organique et du confinement subséquent dans les eaux interstitielles du CO_2 produit.

Une augmentation de l'alcalinité des eaux aura, nous l'avons vu plus haut, un effet direct sur la P_{CO_2} atmosphérique en déplaçant l'équilibre des carbonates vers une augmentation de la concentration en CO_3^{2-} , ce qui, en retour, tend à augmenter la profondeur de la CCD, c'est à dire la quantité de carbonate qui pourra être enfouie et stockée dans les sédiments marins, et permet au système d'atteindre un nouvel équilibre. Les mécanismes pouvant contribuer à l'augmentation de l'alcalinité de l'océan sont (1) l'augmentation du lessivage des roches carbonatées continentales ou (2) la diminution du rapport $\text{CaCO}_3/\text{Corganique}$ ("rain ratio", Archer et Maier-Reimer, 1994) des particules biogènes produites en surface.

En revanche, il semble que la lysocline de la calcite ne se soit pas approfondie de façon remarquable pendant les périodes glaciaires comparé à aujourd'hui. Le modèle de Archer et al. (2000) propose que la diminution de l'oxygénation des eaux de fond pendant les glaciaires du fait de la réduction de la formation d'eau profonde, couplée à une augmentation de l'exportation de carbone organique pourraient être responsable d'un enfouissement plus important de C organique sans impliquer de dissolution des carbonates ni de déplacement de la CCD.

La productivité aux basses latitudes

L'efficacité du pompage de CO_2 atmosphérique par les organismes biologiques poussant dans la zone photique des océans doit par conséquent être examinée. Pour que ce pompage soit efficace, le phytoplancton doit bénéficier de conditions de croissance optimales. On considère généralement que le principal facteur limitant la croissance biologique aux basses latitudes est la disponibilité en phosphate et en azote assimilable. Ces deux éléments

doivent exister dans le milieu marin dans des proportions de 1 mole de P pour 16 moles de N, conformément à la stœchiométrie des tissus biologiques, connue sous le nom de rapports de Redfield. Une augmentation du “pompage biologique” de CO₂ pendant les glaciaires nécessite donc une augmentation du flux de N réactif et de P vers l’océan de surface. De ce fait, l’augmentation des réservoirs océaniques de nitrate et de phosphate pourrait stimuler la productivité à l’échelle globale (Tyrrell, 1999)

Il est cependant difficile d’imaginer un accroissement simultané et proportionnel des stocks de ces deux nutriments dans l’océan mondial (Sigman et Boyle, 2000), à plus forte raison si l’on estime que cette hausse devrait être de l’ordre de 50% pour expliquer la baisse de 80 ppmv du P_{CO₂} atmosphérique enregistrée pendant les glaciaires. La hausse du stock de nitrate n’est envisageable que dans l’hypothèse, d’une part, d’une fixation accrue d’azote atmosphérique par les bactéries diazotrophes, et d’autre part, d’une diminution de la dénitrification dans les zones à oxygène minimum (Pacifique Est et océan Indien) pendant les phases froides (McElroy, 1983; Ganeshram *et al.*, 1995, 2000). L’augmentation du stock de P est plus difficilement imaginable à cette échelle de temps, ce qui amène Archer *et al.* (2000) à estimer que la productivité glaciaire était non “Redfieldienne”. Il est également possible que l’intensification de la pompe biologique pendant les périodes glaciaires se soit manifestée à une échelle plus locale et du fait de mécanismes n’impliquant pas l’augmentation globale des réservoirs océaniques de nitrate et de phosphate.

L’intensification de l’activité des upwellings aux basses latitudes constitue une hypothèse intéressante de ce point de vue. Un apport accru en surface de nutriments provenant des eaux intermédiaires est susceptible de stimuler la production primaire de manière à accroître l’exportation de matière organique, le rapport Corganique/CaCO₃ et donc le stockage de carbone sous forme organique dans les sédiments. De nombreuses études portant sur les zones d’upwelling majeures de l’océan équatorial, sub- et intertropical ont cependant apporté des résultats équivoques, ne plaidant pas tous en faveur d’une intensification de la pompe biologique pendant les glaciaires (Ganeshram *et al.*, 2000; Martinez *et al.*, 1999). C’est en partie dans la lignée de telles études que se situe notre travail.

Les hautes latitudes

Les zones polaires et subpolaires sont également à même d’influencer la P_{CO₂} atmosphérique : l’affleurement de la thermocline au niveau du front polaire permet aux eaux profondes, chargées de nutriments et de CO₂, de remonter en surface (figure 2). Une quantité importante de dioxyde de carbone est donc dégazée vers l’atmosphère. Ce phénomène, en

Figure 4 : Les trois modes de fonctionnement de la THC (d'après Rahmstorf, 2002). La dérive Nord Atlantique, en violet, et l'eau profonde Antarctique, en bleu, baignent le bassin nord Atlantique, dont une section méridionale est montrée ici. La mer de Norvège correspond au haut fond symbolisé sur le schéma par un relief topographique. Les trois modes correspondent aux fonctionnements actuel (warm), glaciaire (cold) et Heinrich (off).

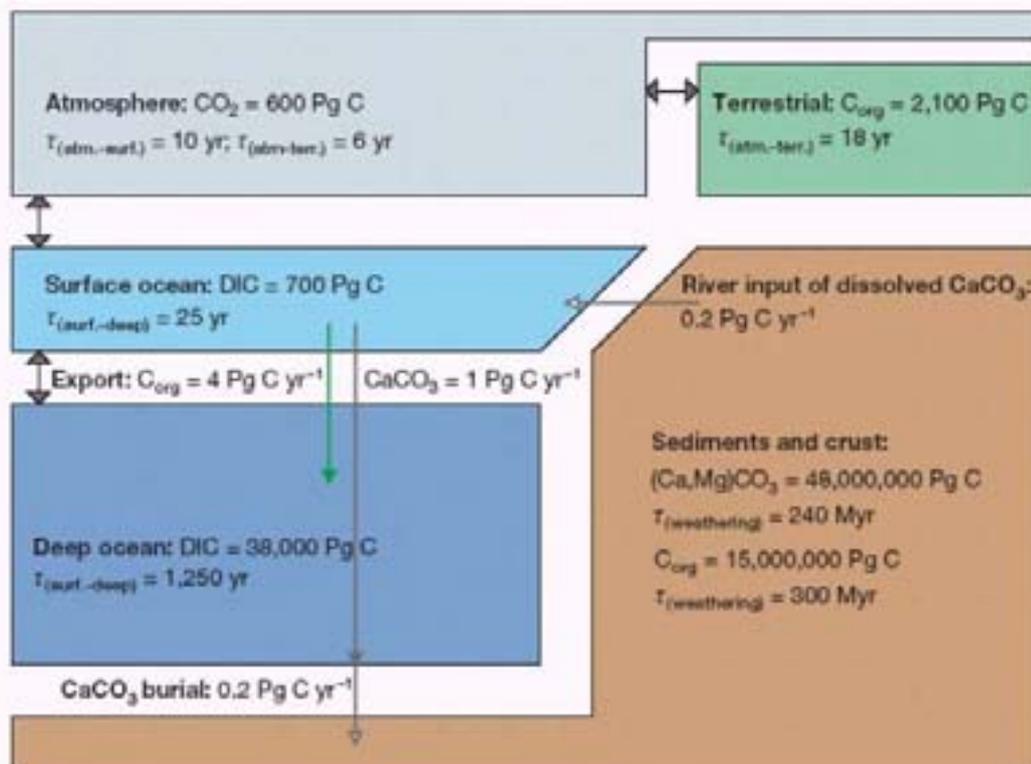
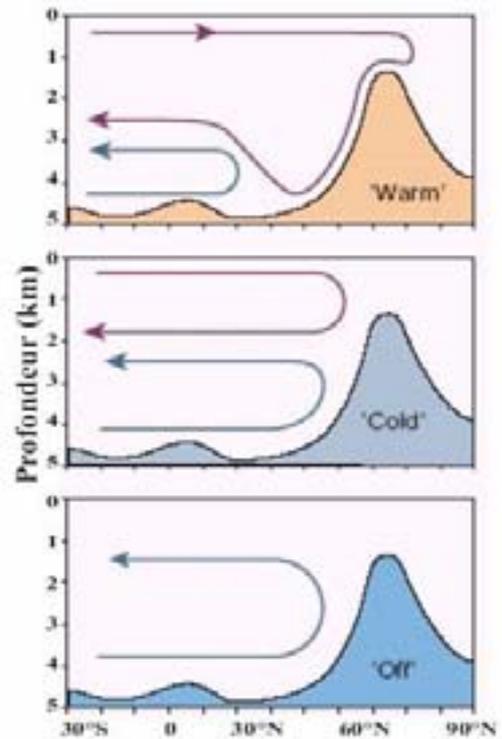


Figure 5 : Le cycle pré-industriel du carbone, d'après Sigman & Boyle (2000). $1 \text{ Pg} = 10^{15} \text{ g}$

partie conduit par les vents d'ouest, est particulièrement marqué dans l'océan austral. On considère généralement que l'affaiblissement de la THC, l'extension de la banquise et le refroidissement des eaux de surface pendant les périodes glaciaires ont amplifié la stratification des eaux et par là même, restreint le flux de CO₂ vers l'atmosphère de façon importante (François et al., 1997).

En revanche, cette théorie semble en contradiction avec le fait que, de manière globale, la circulation atmosphérique (les vents) était intensifiée pendant les périodes glaciaires. Plus précisément, l'accumulation importante de poussières dans les glaces antarctiques (Vostok) pendant les deux derniers stades, comparée aux interstades correspondants, indique que les vents conducteurs de l'upwelling austral ont été au moins aussi puissants pendant les glaciaires (Keeling et Visbeck, 2001; Anderson et al., 2002). Par ailleurs, Falkowski (1997) suggère que l'apport éolien de fer dans l'océan austral pendant les périodes glaciaires a stimulé l'utilisation des nutriments par le phytoplancton. En effet, cette zone de l'océan est actuellement très appauvrie en Fe, et bien que les concentrations des eaux de surface en nitrate et phosphate ne soient jamais limitantes, la productivité est faible au sud comme au nord du front polaire. Une fertilisation par le fer aurait eu pour effet une optimisation de l'utilisation des nutriments par le plancton siliceux, les diatomées étant avantagées dans cette zone du fait de la concentration importante en Silicium dans les eaux.

Ainsi, l'augmentation de l'utilisation relative des nutriments observée pendant les périodes glaciaires dans l'océan Antarctique peut être le fruit, soit (1) d'une plus grande stratification des masses d'eaux (upwelling et dégazage moins actifs), soit, (2) de la stimulation de la productivité au nord et au sud du front polaire (pompe biologique plus active). Ces deux hypothèses sont encore ardemment débattues dans la littérature. Une augmentation de 30% environ de l'utilisation relative des nutriments en surface de l'océan Austral suffirait à expliquer la diminution des 80ppmv de CO₂ observée pendant les glaciations (Sigman et Boyle, 2000).

Malgré une connaissance encore très imparfaite des modalités par lesquelles ces principaux mécanismes et facteurs contrôlent le climat mondial, les raisons de l'intérêt que nous portons au système d'upwellings sud africain apparaissent plus clairement :

- La productivité intense enregistrée actuellement depuis le bassin du Cap jusqu'en Angola est susceptible d'entraîner un pompage net de CO₂,
- De par sa position clef dans la circulation océanique globale, le courant du Benguela peut agir sur le transport interhémisphérique de chaleur et de sel,

- Le courant du Benguela est partiellement alimenté par les eaux Antarctiques riches en nitrates, phosphates et silicium ; les variations dans l’approvisionnement ou l’utilisation de ces éléments en surface de l’upwelling peuvent indirectement mettre en lumière les modifications ayant affecté l’océan austral.

Chapitre 2. La formation des roches-mères de pétrole en environnement océanique profond

Les roches-mères de pétrole de type black-shales sont des sédiments ou des roches sédimentaires de texture fine dont le contenu en TOC est supérieur à 1% en moyenne. La formation de telles roches en environnements marins profonds nécessite qu'une quantité importante de matière organique (MO) se soit déposée sur le fond, ait été préservée puis enfouie durablement dans le sédiment. L'efficacité du transport de la MO depuis son site de production jusqu'à son site de fossilisation est par conséquent préalable à la formation de roches-mères. Plusieurs mécanismes potentiels de dépôt de black shale ont été identifiés (Stow et al., 2001, figure 6) :

Les événements gravitaires comme les courants hyperpycnaux, les courants turbiditiques, les flots de débris et les destabilisations de pente sont capables de transporter sur le fond de la MO en provenance du plateau ou des fleuves jusqu'à de très grandes profondeurs. Ces écoulements atteignent des vitesses d'autant plus élevées qu'ils sont denses. Le temps de séjour de la MO dans la colonne d'eau est court et les taux de sédimentation très importants (jusqu'à quelques dizaines de mètres par événement), facilitant l'enfouissement et la préservation des composés organiques. A ce titre, les processus de dépôt des éventails sous-marins profonds (Congo-Zaire, Rhône) ont été largement étudiés (Shanmugan et Moiola, 1991 ; Reading et Richards, 1994 ; Normark, 1999, entre autres).

Traditionnellement, seuls les processus dépositionnels rapides étaient estimés capables d'accumuler de la MO à grande profondeur. En effet, la dégradation des composés organiques dans la colonne d'eau est un processus à caractère cinétique. De ce fait, le flux de matériel organique chutant depuis la zone photique décroît avec la profondeur d'eau (Suess, 1980). Les mécanismes de transport pélagique (les particules chutent verticalement dans la colonne d'eau sous l'influence de la gravité) et hémipélagique (chute verticale et advection latérale de matériel sous forme de plumes) impliquent généralement des taux de sédimentation lents ($<1 \text{ cm.an}^{-1}$), défavorables à l'exportation de MO à grande profondeur et à son enfouissement. Cette assertion semble vérifiée dans les environnements oligotrophiques pour lesquels la productivité est limitée toute l'année. En revanche, certaines zones très productives de l'océan sont capables d'exporter efficacement, pendant au moins une saison par an, des quantités importantes de sédiments biogènes et organiques. Les conditions eutrophes qui règnent en surface sont favorables à la production de larges particules chutant rapidement dans la

colonne d'eau. A la verticale de ces systèmes, les taux de sédimentation et les teneurs en carbone organique (COT) sont élevés, même à grande profondeur (Huc et al., 2001).

Le système d'upwellings du Benguela est représentatif de ce type de fonctionnement. Les sédiments de la pente continentale namibienne se déposent par processus hémipélagiques et montrent des faciès riches en MO jusqu'à plus de 3500 m de profondeur d'eau. Les couches les plus riches en MO interviennent avec des cyclicités orbitales, suggérant un contrôle climatique sur l'enfouissement de la MO dans cette zone (Stow et al., 2001, Bertrand et al., 2003).

Chapitre 3. Les upwelling côtiers mondiaux : principes généraux

3.1) Le phénomène physique

Les franges orientales des océans Pacifique et Atlantique sont caractérisées par l'existence de courants de surface froids et riches en nutriments dirigés vers l'équateur. Il s'agit des courants de Humbolt, de Californie, du Benguela et des Canaries. L'écoulement des masses d'eau superficielles vers l'équateur répond au stress exercé par les vents côtiers de la basse atmosphère, les Alizés, sur la surface de l'océan. En plus d'un transport méridional des eaux de surface, le stress éolien est responsable du déplacement vers le large de la couche la plus superficielle de la mer (les 50 premiers mètres, figure 7). Ce transport d'Ekman est compensé par l'émergence à la côte d'un courant émanant soit des eaux de fond soit de l'intérieur géostrophique (Bertrand et al., 2000). On estime généralement que la tranche d'eau affectée par l'upwelling se situe entre des profondeurs de 50 et 200 m sous la surface, et jusqu'à 300 m en cas d'upwelling prolongé et intense (Shannon, 1985). Des vitesses de vent de l'ordre de 5 à 10 m.s⁻¹ sont requises pour initier un upwelling (Gargett, 1991). De telles vitesses sont typiquement observées au niveau du système d'upwellings sud africain (Giraudeau et Bailey, 1995, Giraudeau et al., 2000). Les eaux résurgentes sont poussées à leur tour vers le large à une vitesse de l'ordre de 5 cm.s⁻¹ selon les observations de Barton (1977) sur la côte Mauritanienne. La topographie du plateau ainsi que l'orientation des vents et la position de l'axe de stress éolien maximum par rapport à la côte sont des paramètres qui déterminent le taux d'upwelling et la position du centre de l'émergence (Summerhayes, 1995). A l'occasion de vents forts et donc de stress éolien important, une deuxième "cellule" d'upwelling peut se mettre en place à l'aplomb de la rupture de pente. Nous reviendrons sur ces derniers processus dans le chapitre dédié plus particulièrement au système d'upwellings sud africain.

Une zone de front sépare les eaux eutrophes, c'est à dire les eaux riches en nutriments advectées par l'upwelling, et les eaux plus oligotrophes du large. En condition de vent fort, des filaments et eddies provenant de l'upwelling traversent le front et alimentent la production primaire bien au delà de la limite virtuelle de l'upwelling (Lutjeharms et Meeuwis, 1987; Lutjeharms et Stockton, 1987; Freudenthal et al., 2002). Des filaments de plusieurs centaines de kilomètres ont été observés au large de la Namibie et du Maroc. Néanmoins, l'échappement de ces plumes productives vers le large est très dilué dans les eaux pauvres de l'océan ouvert et ne constitue généralement qu'un phénomène intermittent.

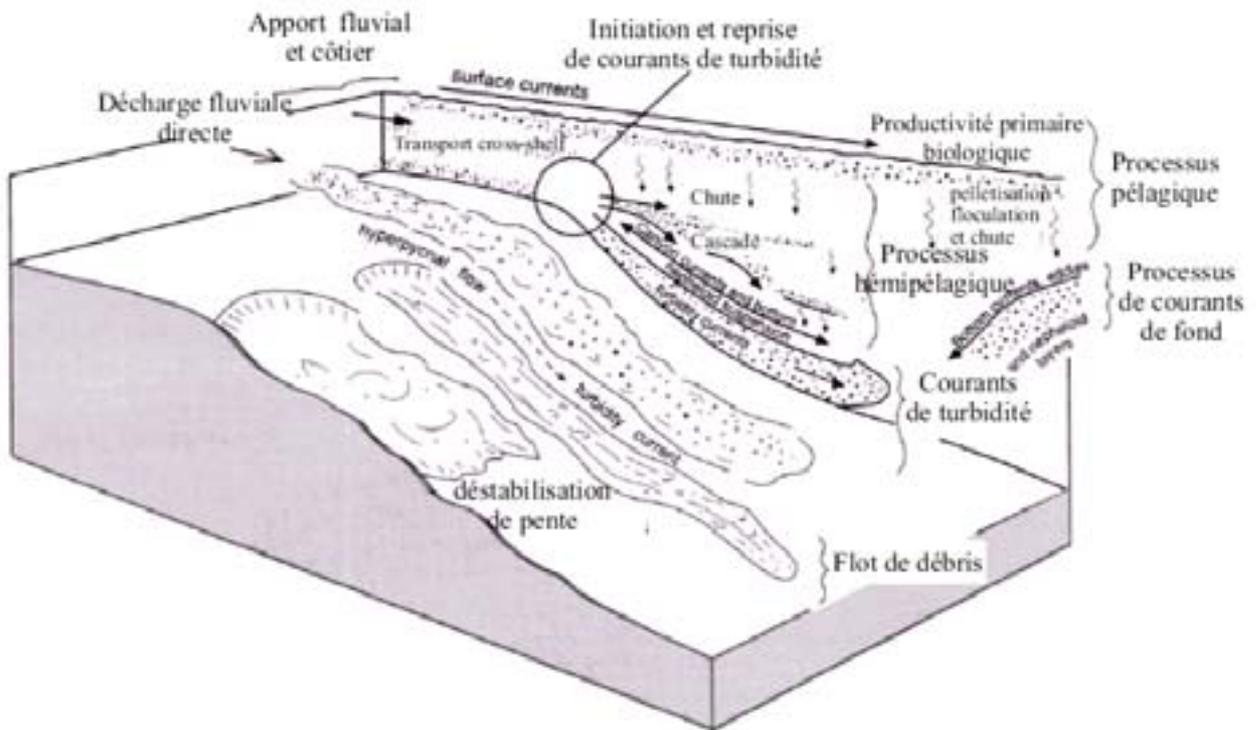


Figure 6 : Principaux mécanismes de transport et de dépôt de la matière organique sédimentaire en environnement marin profond (d'après Stow et al., 2001).

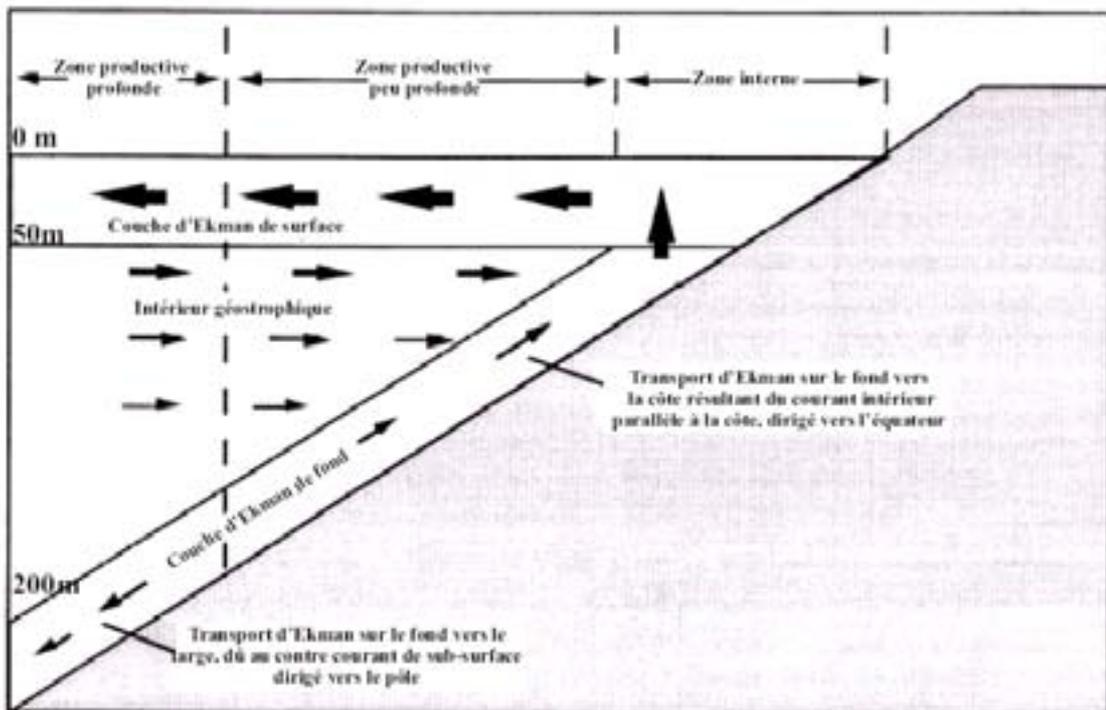


Figure 7 : Schéma du fonctionnement physique d'un upwelling (d'après Bertrand et al., 2000)

L'upwelling côtier de Somalie-Oman-Socotra dans l'océan Indien représente une exception puisqu'il n'est pas lié à un courant côtier longeant la bordure ouest du continent. Son fonctionnement physique est néanmoins comparable à celui des quatre autres systèmes. Plus à l'ouest dans l'océan Indien, un autre upwelling se développe loin de la côte. L'affleurement de la thermocline n'est pas lié dans ce cas à la conjonction d'un courant océanique côtier et de vents parallèles, mais à l'existence d'un maximum de stress éolien exercé au large par les vents de mousson du sud-ouest (Brock, 1991). De même, les upwellings équatoriaux et antarctique se mettent en place en océan ouvert à la faveur des alizés soufflant de part et d'autre de la zone de convergence intertropicale (ITCZ), pour les premiers, et sous l'influence des vents d'ouest le long du front polaire, pour le second .

3.2) Implications bio-géo-chimiques

La figure 8 permet de visualiser les zones de formation et les principales caractéristiques des upwellings côtiers mondiaux.

Les eaux de surface sont en contact avec l'atmosphère, un équilibre physique tend donc à s'établir entre les deux compartiments. Dioxyde de carbone, oxygène, azote sont échangés sous forme gazeuse jusqu'à saturation des eaux superficielles (dans un cas idéal sans processus biologique). Le vent provoque l'agitation et le mélange d'une tranche d'eau plus ou moins épaisse (dizaines de cm à m), ce qui permet la diffusion en profondeur des gaz reçus de l'atmosphère et l'échappement vers l'atmosphère des gaz retenus sous la surface. Ainsi, la concentration en oxygène des eaux de surface est quasiment toujours maintenue à saturation, entre 200 et 350 $\mu\text{m/L}$ selon la température de l'eau (Broecker et Peng, 1984). L'upwelling amène en surface les eaux de subsurface qui, à travers des échanges gazeux tendent à leur tour à gagner un équilibre avec l'atmosphère. Souvent plus riches en CO_2 que les eaux de surface, les eaux résurgentes sont une source de dioxyde de carbone pour l'atmosphère.

De manière générale, les températures de l'océan de surface et de l'atmosphère tendent à s'équilibrer mutuellement : elles augmentent des régions polaires vers l'équateur (l'anomalie positive de température liée à la dérive Nord Atlantique en mer de Norvège est bien visible sur le panneau A). Les upwellings pompent les eaux intermédiaires et les injectent en surface près de la côte. Les eaux intermédiaires sont en général issues d'eaux superficielles ayant plongé au niveau des fronts subtropicaux ou subpolaires, régions où les nutriments sont incomplètement utilisés. Depuis leur formation, elles se sont progressivement enrichies en nutriments libérés lors de la décomposition des particules chutant dans la colonne d'eau. Elles

sont par conséquent plus froides et riches en nitrates, phosphates et silicates. C'est la raison pour laquelle les températures froides mesurées sur les bordures est des océans intertropicaux Atlantique et Pacifique coïncident étroitement avec des concentrations élevées en nitrates (panneaux A et B). Les nutriments ainsi apportés en condition de lumière permettent aux organismes phytoplanctoniques, puis zooplanctoniques de proliférer. Une part de la biomasse synthétisée est exportée vers le fond des océans, où la fraction non dégradée formera une proportion parfois importante du sédiment.

Le panneau C montre que la concentration en carbone total à 100m est particulièrement importante dans les zones d'upwelling. La majeure partie de ce carbone total est constituée de matière organique et de carbonates marins particuliers en cours d'exportation ou de C reminéralisé/dissous dans la colonne d'eau. A cette même profondeur, des concentrations minimales en oxygène dissout sont observées (panneau D). L'épuisement de l'oxygène est principalement imputable à la respiration de la matière organique par les bactéries hétérotrophes dans la tranche d'eau. L'existence de gyres océaniques à proximité des zones d'upwelling est par ailleurs responsable de la formation de courants de subsurface dirigés vers les pôles et appauvris en oxygène, comme en Angola (Shannon, 1987) ou en Californie (Kienast et al., 2002), par exemple. La zone d'oxygène minimum (OMZ) au large de la Namibie se situe bien au nord de Lüderitz, région où la production de matière organique est pourtant la plus importante (Lutjeharms et Meeuwis, 1987; Carr, 2002). Ceci montre que la dégradation de la matière organique exportée n'est pas seule responsable de l'existence d'une OMZ. La circulation océanique en sub-surface est également à considérer. Nous reviendrons sur ce point dans la deuxième partie de cet ouvrage.

Chapitre 4. La matière organique marine : de la production primaire à l'enfouissement sédimentaire

Estimer la production biologique marine, comprendre les facteurs qui la contrôlent ainsi que les modalités de son exportation vers le sédiment présentent un intérêt à plusieurs égards. La majeure partie des réserves halieutiques exploitées est localisée dans les régions à forte productivité, en particulier les upwellings côtiers. En outre, avec le rôle décisif attribué au cycle du carbone dans la régulation du climat terrestre, tester les fonctionnements actuel et ancien de la “pompe biologique” recèle un intérêt de première importance. Enfin, l'étude de la distribution de la matière organique sur les marges des océans est également motivée par la recherche d'analogues modernes d'environnements de formation de roches mères pétrolières.

4.1) La production marine

La production primaire nouvelle peut être définie comme la fixation autotrophe de carbone supportée par l'apport de nutriments en surface. Cet apport se fait principalement par les fleuves et les upwellings près des côtes et en océan ouvert dans les zones de front atmosphérique.

Une partie plus ou moins importante de la production primaire peut être recyclée. La dégradation hétérotrophe de la matière organique dans la zone photique libère de l'azote sous forme d'urée et d'ammonium ; ce dernier pouvant être assimilé par la génération phytoplanctonique suivante. Schématiquement, la production régénérée utilise donc l'ammonium, les nitrites ou les nitrates recyclés comme source de nutriment, tandis que la production primaire nouvelle pousse à partir des nitrates nouvellement apportés en condition de lumière.

La disponibilité en nitrate détermine partiellement les conditions trophiques de l'océan de surface. Les zones eutrophes sont caractérisées par un taux d'utilisation très faible des nutriments disponibles : les nitrates abondants ne limitent pas la croissance de la biomasse. Dans les zones oligotrophes, au contraire, les nutriments sont largement utilisés et la croissance de la biomasse est limitée. Lorsque les eaux de surface sont bien approvisionnées en nutriments, d'autres facteurs peuvent enrayer la croissance du phytoplancton, tels le manque de lumière dans les zones polaires ou les eaux turbides, la limitation en micronutriments (Falkowski, 1997), le broutage excessif par le zooplancton (Platt et al., 2003) ou encore le mélange trop vigoureux des eaux de surface.

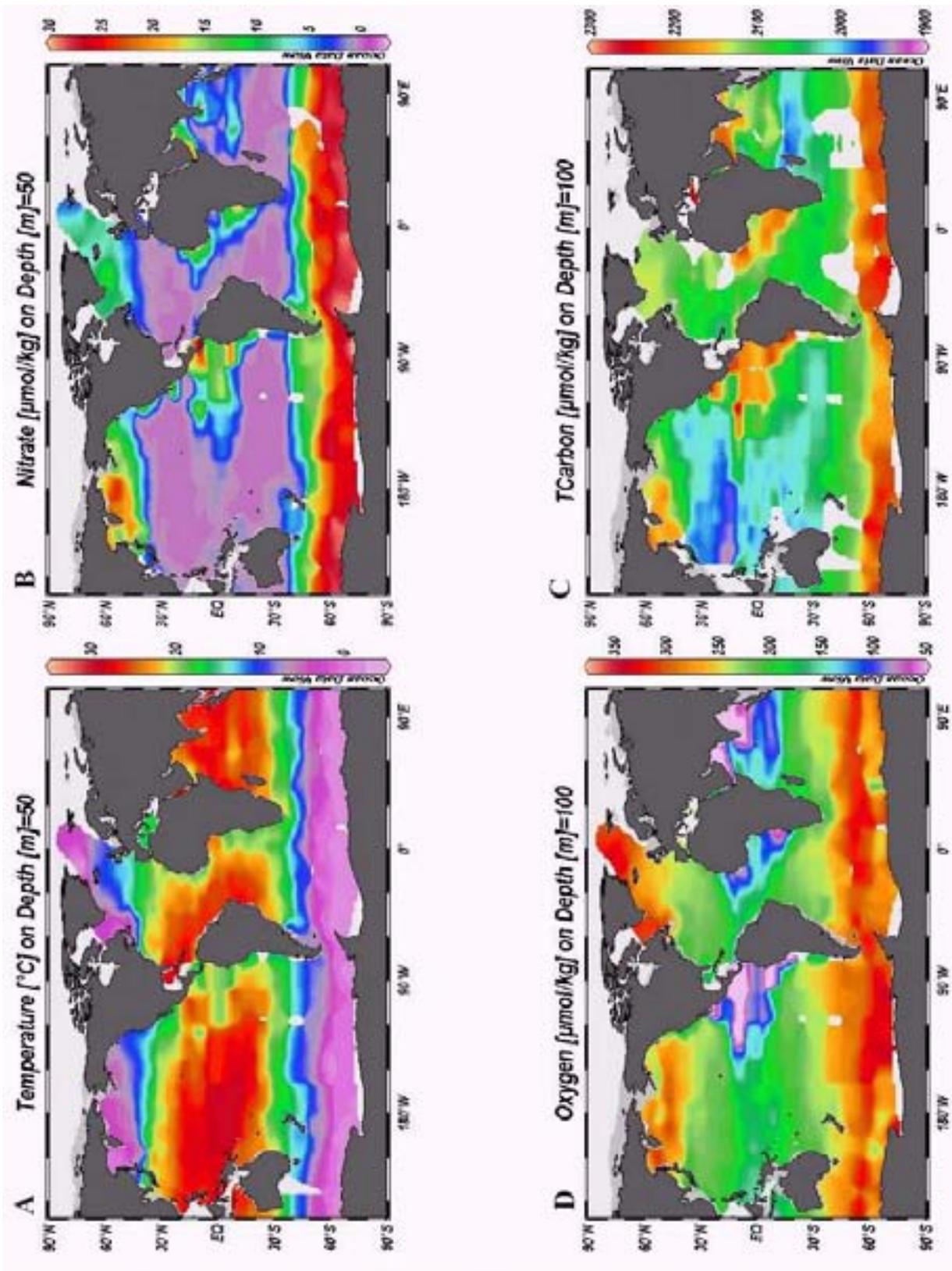


Figure 8 : Caractéristiques physiques (températures près de la surface (A)) et bio-géochimiques (teneurs en nitrate à 50 m (B) en oxygène dissous (C) et en carbone (D) à 100 m de profondeur d'eau) de l'océan. Données WOCE.

Répartition mondiale de la production primaire nouvelle

Les tentatives de quantification de la productivité primaire mondiale sont basées sur la mesure satellitale de la concentration en Chlorophylle a de l'océan de surface, à laquelle est appliqué un algorithme faisant généralement intervenir la température de surface de la mer, la profondeur de la couche de mélange, les radiations utilisables par la photosynthèse (PAR) et le taux d'assimilation du carbone par le phytoplancton (Eppley, 1985; Behrenfeld et Falkowski, 1997; Carr, 2002). La comparaison entre les cartes de production primaire et de concentration de surface en nitrate permettent de diviser l'océan mondial en quatre régions vis à vis de la production nouvelle (figure 9) :

Les zones où le stock de nitrate en surface est renouvelé chaque hiver et utilisé au printemps lors des blooms phytoplanctoniques : l'approfondissement de la couche de mélange en hiver permet la remobilisation des nitrates et la naissance de blooms phytoplanctoniques en zones côtières et de plateaux dans l'Antarctique, et dans l'Atlantique Nord, par exemple, où l'apport de nitrate par le Gulf Stream permet l'existence de blooms à l'échelle du bassin (Follows et Dutkiewicz, 2002).

Les zones où la concentration en nitrate reste importante toute l'année en surface : dans ces zones dites HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) comme le Pacifique nord subarctique et le Pacifique équatorial, la production reste faible du fait, soit d'une limitation en micronutriment (Fer, Falkowski, 1997), soit du broutage intense exercé par le zooplancton (Platt et al., 2003).

Les gyres oligotrophiques Pacifique et Atlantique où les nitrates sont toujours limitants dans la zone photique : ces gyres présentent des concentrations en nitrates proches de zéro jusqu'à des profondeurs supérieures à 1000 m. On ne sait pas ce qui permet le maintien d'une concentration minimum de nitrate et de production nouvelle dans la couche photique. Dans les Bermudes, la consommation de CO₂ dans les eaux prouve qu'il existe une production nouvelle en quasi absence de nitrate. L'hypothèse d'une production non "Redfieldienne" a été avancée dans ces régions (Keeling, 1993).

Les zones d'upwellings équatoriaux et côtiers où un apport massif de nutriments en surface soutient une production importante pendant au moins une saison par an. Ce sont les zones les plus productives.

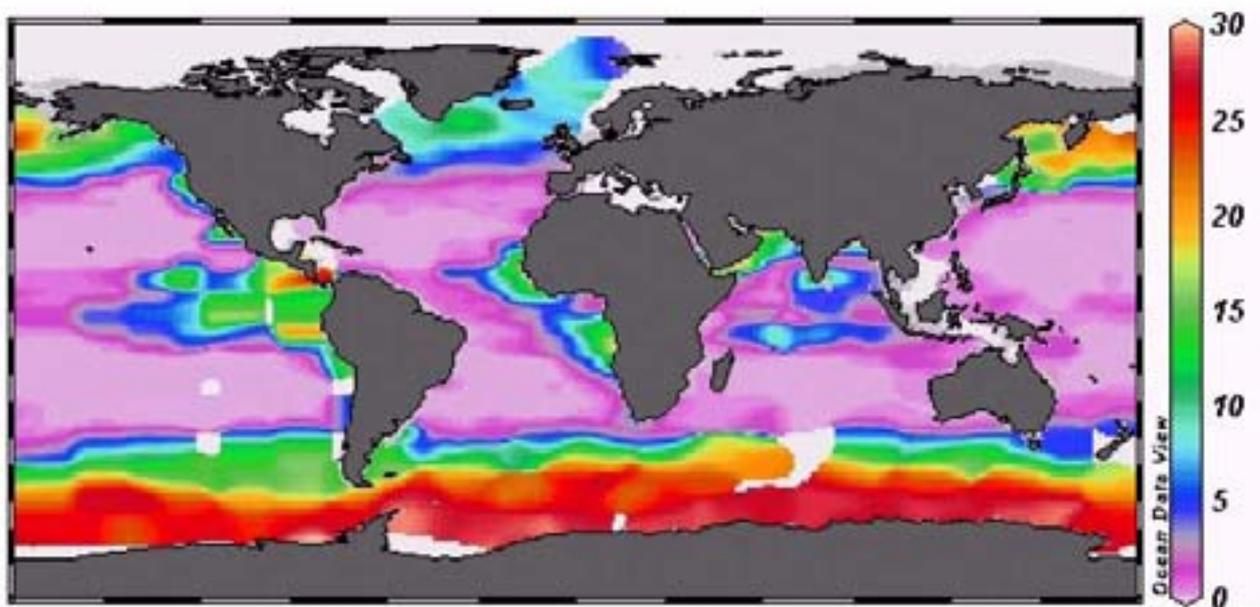
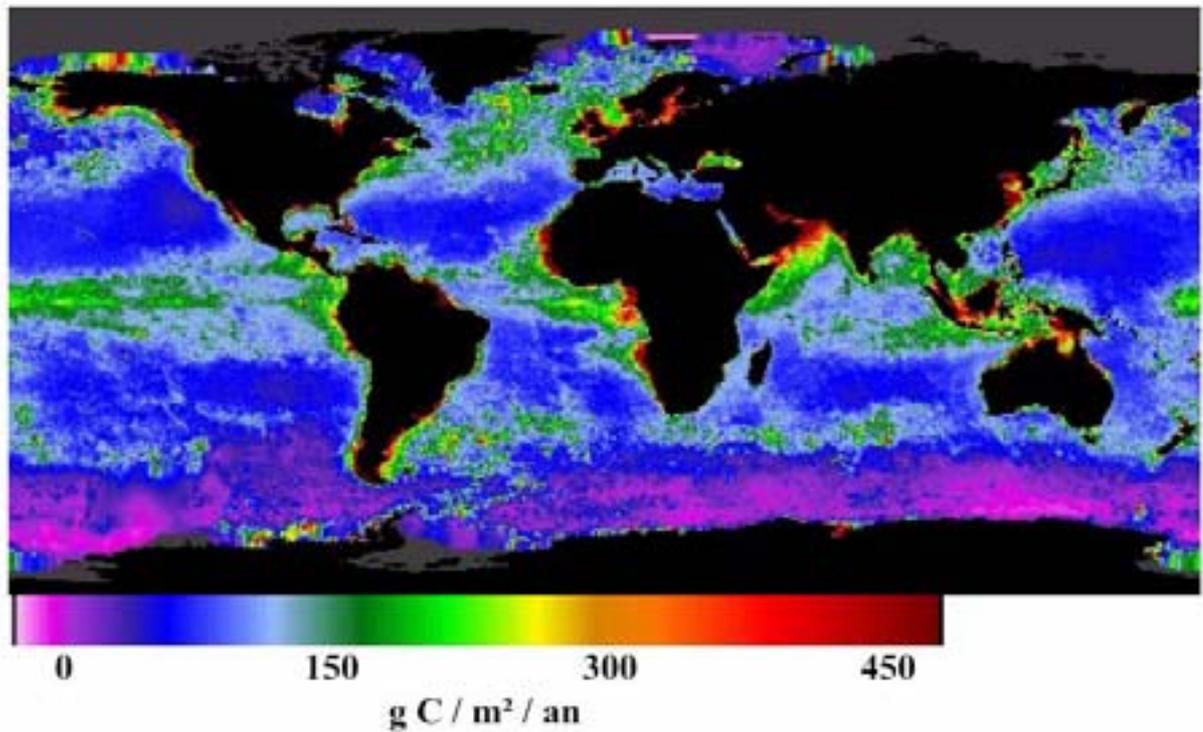


Figure 9 : Productivité primaire annuelle moyenne (en haut), d'après *The State University of New Jersey Institute of Marine and Coastal Sciences* (<http://marine.rutgers.edu/opp/>), comparée à la distribution des nitrates ($\mu\text{M}/\text{kg}$) à 50 m de profondeur (en bas, rappel de la figure 8).

Productivité et production primaire totale des upwellings côtiers

Les zones d'upwelling côtier représentent une surface extrêmement limitée de l'océan mondial (moins de 1%) mais sont le siège de 5% de la production primaire totale et renferment 17 % des stocks halieutiques exploités (Carr, 2002).

A partir de la couleur de l'océan mesurée par satellite, Antoine et al. (1996) puis Carr (2002) ont calculé et comparé les productions primaires (PP) associées aux quatre systèmes d'upwelling des bordures ouest des continents Africain et Américain. Ces quatre upwellings montrent des PP moyennes comprises entre 1 et 2,5 gC.m⁻².j⁻¹, le courant le plus productif étant le Benguela, suivi du courant des Canaries, de Humbolt puis de Californie. Behrendfeld et Falkowski (1997), quant à eux, ont estimé la productivité annuelle du système du Benguela à 400 gC.m⁻².an⁻¹, soit la moitié de l'estimation de Carr. La production annuelle totale (productivité x surface active de l'upwelling) de chacun de ces systèmes varie entre 0,04 et 0,37 Gt de carbone par an, à comparer avec l'estimation de la PP mondiale de Berger et al. (1989) qui s'élève à 27Gt.an⁻¹.

A l'échelle d'un upwelling, on peut raisonnablement considérer que la productivité nouvelle (PN) est égale à la productivité exportée sous la thermocline par la sédimentation pélagique (cadavres, pelotes fécales, agrégats). Cette productivité exportée ne peut plus être recyclée par l'upwelling ou les mélanges turbulents de surface. Elle détermine par contre le flux maximum de matière organique susceptible de parvenir au sédiment. De ce point de vue, la production nouvelle mesurée à un endroit donné de l'océan offre un premier aperçu de l'efficacité de la pompe biologique. Ainsi, on considère généralement que **plus la PP de surface est importante, plus le flux vertical de matière organique vers le sédiment est conséquent (Müller et Suess, 1979 ; Calvert et Petersen, 1992). Le rapport PN/PP tend à augmenter avec la PP (Eppley et Peterson, 1979)**. La relation entre productivité et apport de matière organique (MO) à la surface du sédiment est en réalité moins immédiate et varie d'une zone de l'océan à l'autre, selon les spécificités sédimentologiques et courantologiques locales. Nous apporterons donc quelques modulations à cette assertion et précisions quant à l'effet du transport sur l'accumulation de la MO dans les paragraphes suivants.

4.2) L'exportation

Nous ne considérerons dans cette partie que le flux particulaire de MO, la fraction dissoute étant en principe totalement recyclée par les bactéries hétérotrophes dans les premières centaines de mètres de la colonne d'eau, à moins qu'elle ne soit impliquée dans la formation des agrégats (Niven *et al.*, 1995 ; Passow, 2002).

Flux de matière organique et profondeur d'eau

La matière organique morte et les détritiques excrétés par le zooplancton chutent dans la colonne d'eau sous l'effet de leur poids. Une composante de vitesse horizontale liée aux courants peut s'ajouter au transport vertical des particules. Dès le début de la chute, les bactéries hétérotrophes et autres détriticoles reminéralisent les composés organiques. Ainsi, plus le temps de séjour de la MO dans la tranche d'eau est long, plus sa dégradation sera poussée et plus faibles seront sa quantité et sa qualité au niveau du site final de dépôt. Le flux de Corg parvenant à l'interface sédimentaire est par conséquent une fonction du temps de résidence de la MO dans la colonne d'eau et à la surface du sédiment, et donc, entre autres, de la profondeur d'eau.

La cinétique de dégradation de la MO pendant la sédimentation est telle que la majeure partie de la reminéralisation a lieu dans les 1000 premiers mètres de la colonne d'eau (Suess, 1980). Ainsi, le flux de MO décroît exponentiellement avec la profondeur d'eau (Martin *et al.*, 1987), jusqu'à un plateau. L'équation donnée en 1 (Armstrong *et al.*, 2002) permet de calculer le flux de Corg à une profondeur donnée (Z_i), connaissant le flux de surface ($F_{OC}(Z_0)$). Le coefficient d'atténuation utilisé ici est celui estimé empiriquement par Martin *et al.* (1987). Ainsi, les flux de Corg à 200, 1000 et 5000 mètres représentent 10%, 3% et 1% de la production primaire, respectivement (Berger *et al.*, 1989).

$$F_{OC}(z_i) = F_{OC}(z_0) * (z_i/z_0)^{-0,858} \quad (1)$$

Puisque le flux de MO à une profondeur donnée est représentatif de la productivité de surface et de la tranche d'eau traversée, des algorithmes assez simples ont été utilisés (Müller et Suess, 1979; Sarnthein *et al.*, 1988) pour tenter d'accéder aux productivités primaires passées à partir des concentrations connues de COT dans le sédiment. En revanche, de tels calculs

impliquent d'importantes simplifications quant aux mécanismes et processus affectant les particules pendant le transport et après le dépôt. Par exemple, une étude récente (Van Mooy et al., 2002) basée sur des relevés de pièges à sédiments mouillés au large du Mexique a permis le calcul d'un coefficient d'atténuation de 0,4 au lieu de 0,86, valeur estimée par Martin et al. (1987) pour le Pacifique nord et classiquement utilisée jusqu'alors. La cinétique de décomposition de la MO avec la profondeur serait donc variable d'un point à l'autre de l'océan. La taille des particules, le type de MO, son association avec des minéraux plus denses chutant plus rapidement, les teneurs en oxygène de l'eau, sont autant de paramètres et mécanismes susceptibles de modifier la loi de Suess (cf. paragraphes suivants).

Les conditions trophiques

Dans l'océan mondial, de même qu'à l'échelle d'un upwelling, les conditions d'utilisation des nutriments en surface évoluent des conditions les plus eutrophes à franchement oligotrophes. Cette gamme de conditions trophiques différentes implique des distributions spécifiques différentes (Giraudeau et Bailey, 1995 ; Giraudeau et al., 2000) et des modalités d'exportation différentes. Les organismes des conditions eutrophes sont moins économes et exportent beaucoup (30% de la production primaire, Eppley et Peterson, 1979), alors que les organismes limités en nourriture économisent et recyclent davantage, donc exportent peu (moins de 10%). De plus, les métabolismes et l'organisation de la chaîne trophique des organismes se développant en conditions eutrophes tendent à produire des particules exportées de plus grande taille, larges pelotes fécales ou agrégats, qui atteignent plus rapidement les zones profondes. Le temps de chute sur 3000 m peut varier de quelques jours en conditions eutrophes à quelques mois ou même années en conditions oligotrophes. Il est donc évident que les conditions trophiques et spécifiques qui prévalent dans le bassin de drainage du site sédimentaire profond déterminent largement la proportion du flux exporté qui atteint le sédiment.

Si ces conditions sont principalement oligotrophes, très peu de matière organique atteint les zones profondes, conformément à la loi de Suess (1980). Si, au contraire, elles sont principalement eutrophes, une large part du flux exporté sera rapidement transférée au sédiment et c'est la diagenèse qui règle le bilan final de la fossilisation.

Le transport et processus concomitants

Les conditions trophiques, nous l'avons dit, influencent la taille des particules. Le broutage par le zooplancton génère des pelotes fécales, et divers détritiques de dimension souvent supérieure à 0,5mm, appelés neige marine. Outre les processus purement biologiques, l'agrégation est capable de regrouper, par collision, des particules fines, d'origines et de natures diverses, en particules plus grossières (Mc Cave, 1984 ; Alldredge et Jackson, 1995 ; Alldredge, 1998, entre autres).

Pendant les blooms phytoplanctoniques, les productions primaire et secondaire sont découplées. Le très large excès de cellules algaires non consommées s'agglutine et est exporté sous forme d'agrégats dont la vitesse de chute est importante. Le taux d'agrégation dépend de l'abondance des particules dans le milieu, de l'intensité des mécanismes qui induisent leur collision ainsi que de leur capacité d'adhérence (Passow, 2002, Prieto et al., 2002). Récemment, la découverte de composés organiques très adhérents libérés par les microalgues, les TEP (transparent exopolymers), a considérablement amélioré la compréhension du mécanisme d'agrégation et de son ampleur lors des blooms. Ce processus n'est pas purement physique comme on le concevait jusqu'alors mais influencé par la biologie. Les TEP sont des polysaccharides de haut poids moléculaire excrétés sous forme particulière par le plancton, siliceux en particulier (Prieto et al., 2002 ; Passow, 2002). Ils interviennent à deux niveaux dans le déroulement de l'agrégation : libérés en abondance ils augmentent la concentration en particules dans le milieu et, de part leur propriété adhérente, ils assurent la cohésion des agrégats et leur croissance. L'agrégation implique également des espèces minérales. Les argiles peuvent jouer le rôle de supports à grande surface spécifique sur lesquels la MO peut s'adsorber (Burd et al., 2000 ; Ransom et al., 1998a ; Keil *et al.*, 1994), notamment les composés colloïdaux (Niven et al., 1995).

Armstrong et al. (2002) montrent que le flux de Corg atteignant des profondeurs supérieures à 1800 m est proportionnel à la quantité de particules minérales (tests siliceux et carbonatés ou argiles détritiques) ayant contribué au ballastage de la MO (figure 10). Ainsi, des molécules organiques enfermées dans des tests minéraux ou physiquement associées aux cristaux argileux ont plus de chance d'échapper à la dégradation que les molécules libres, soit que les minéraux exercent un rôle protecteur, soit, qu'ils minimisent le temps de chute.

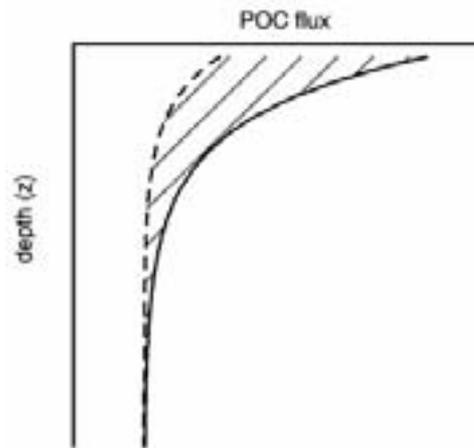


Figure 10 : cinétique de dégradation des molécules organiques libres (trait plein) et associée aux particules minérales (trait pointillé) d'après Armstrong et al. (2002).

Bien que la taille et la densité des particules influencent directement le flux de MO à l'interface en jouant sur le temps de chute, la sédimentation en domaine de marge, contrairement aux milieux ouverts, n'est pas exclusivement verticale. Des phénomènes d'advection conditionnent l'existence de zones préférentielles de dépôt (focusing) et de zones de non dépôt (voir Mollenhauer et al., 2002, pour le cas spécifique du Benguela). Le niveau marin doit également être considéré si l'on veut cerner les modalités de transport des particules dans la colonne d'eau. Les variations du niveau de la mer selon les cycles climatiques ont été ressenties à l'échelle mondiale et doivent être considérées comme un paramètre de contrôle global. L'eustatisme influe sur l'accumulation organique dans les sédiments profonds, soit parce qu'il conditionne la productivité elle-même (donc les conditions trophiques), soit parce qu'il intervient sur les mécanismes de transport et de dépôt. Cependant l'influence du niveau marin sur les systèmes d'upwellings varie selon la morphologie de la marge considérée (Harris et Wiberg, 2002), les plateaux étroits et pentus étant sujets à un vannage plus intense des particules fines vers la pente supérieure que les plateaux plats et larges. La turbulence dans la colonne d'eau implique un maintien en suspension, ou une remise en suspension du matériel organique près du fond, au point que les sédiments de plate-forme sont en général appauvris en argiles et en MO. En raison de la turbulence aux interfaces (air-eau, eau-sédiment) due à la friction des vents ou des courants de fond, ces fractions sont progressivement advectées vers la pente par la déviation d'Ekman, globalement dirigée vers le large dans les zones d'upwelling, où elles parviennent enfin à se stabiliser.

Le transport des particules dans la colonne d'eau est donc modulé par le climat, via la productivité et le détritisme (conditions trophiques, agrégation, ballastage), l'eustatisme et la morphologie de la marge (advection, vannage). Il conditionne le flux de matière organique qui atteint les milieux sédimentaires profonds.

4.3) Du dépôt à l'enfouissement : dégradation et préservation de la matière biogénique

A l'échelle des fonds océaniques mondiaux, la MO sédimentaire est surtout d'origine marine, bien que la proportion de matière organique terrestre puisse atteindre 50% dans certains environnements peu profonds, notamment à l'embouchure des fleuves, dans les deltas (Hedges et Parker, 1976).

Les teneurs en carbone organique des sédiments marins récents se distribuent selon un motif assez clair : toujours supérieures à 0,5% (de masse) au niveau des bordures des continents, plateaux et pentes continentales, elle ne sont plus qu'à peine supérieures à 0,25% dans les régions équatoriales et sub-polaires, et inférieures à cette valeur dans les sédiments profonds à la verticale des gyres oligotrophiques (Premuzic et al., 1982 dans Calvert et Petersen, 1992). Cette répartition, d'une part, coïncide avec la distribution de la production primaire de l'océan mondial et, d'autre part, est inversement corrélée à la profondeur d'eau sous laquelle repose le sédiment (Middelburg et al., 1996). Ainsi, le flux de matière organique parvenant à l'interface semble conditionner notablement les concentrations en TOC des sédiments superficiels. Néanmoins, l'ampleur de la dégradation/préservation que subit la matière organique après son dépôt et sa dilution par les particules minérales déterminent également le bilan final (Calvert et Pedersen, 1992).

La diagenèse précoce

Par diagenèse précoce, on entend l'ensemble des mécanismes physiques, biologiques et chimiques qui transforment les sédiments superficiels et, en particulier, modifient la quantité et la qualité de la matière organique (MO) dans les quelques premières centaines de mètres du sédiment (Berner, 1980). La respiration de la matière organique exportée initie une chaîne de réactions redox catalysées par les microorganismes benthiques et influencées par la bioturbation exercée par la macrofaune vivant partiellement dans le sédiment. Les réactions diagénétiques mettent en jeu des espèces chimiques dissoutes et particulières. Lorsque les eaux de fond sont oxygénées, la MO est d'abord dégradée par des bactéries aérobies utilisant

l'oxygène comme accepteur d'électron. C'est la réaction la plus favorable thermodynamiquement (Canfield, 1993). En absence d'oxygène, toutefois, les composés organiques sont dégradés par des bactéries anaérobies utilisant d'autres espèces chimiques, ammonium et nitrate (nitrification puis dénitrification), les oxydes ou hydroxydes de fer et de manganèse, les sulfates (sulfato-réduction), ainsi que les fonctions oxydantes de la matière organique (fermentation, méthanogenèse).

Lorsque la colonne d'eau est bien oxygénée jusqu'au fond en raison de la circulation des masses d'eau profondes, le sédiment n'est jamais laminé, mais montre au contraire des faciès parfaitement homogènes témoignant d'une bioturbation macrobenthique active. Cependant, la profondeur de bioturbation peut varier en relation avec les flux de matière organique, et/ou la ventilation du fond ainsi que les migrations verticales associées du front redox (Aller, 1994).

La figure 11 montre la succession classique, simplifiée, des réactions diagenétiques. En condition d'eau de fond « normalement » oxygénée ($[O_2] > 20\mu\text{m/l}$), l' O_2 peut diffuser à travers l'interface dans les premiers centimètres à dizaines de centimètres du sédiment. La bioturbation, en mélangeant le sédiment, peut entraîner de l'oxygène, mais également des bactéries, en profondeur et remonter les espèces réduites en surface. En deçà d'une certaine profondeur néanmoins, l'oxygène est entièrement consommé et les réactions anaérobies prévalent. Selon l'intensité de la respiration de la MO, qui, schématiquement, est proportionnelle au flux de carbone organique labile atteignant le sédiment, la disparition de l'oxygène peut intervenir à des profondeurs allant de la dizaine de millimètres (comme observé par Hensen et al. (2000) au niveau de Lüderitz et Wenzhöfer et Glud, 2002) à un mètre sous la surface des sédiments abyssaux (Murray et Grundmanis, 1980 dans Canfield, 1994). Généralement, les nitrates sont complètement utilisés et la sulfato-réduction est le mode de dégradation anaérobie dominant (Canfield, 1994).

Hormis la matière organique, les espèces inorganiques biogènes et en particulier les carbonates sont affectés par la diagenèse. La dégradation aérobie des particules organiques au niveau de l'interface eau-sédiment engendre un dégagement de CO_2 , une acidification du milieu et un déplacement de l'équilibre des carbonates aboutissant à leur dissolution (Jahnke et al., 1997, entre autres). Il est important de noter que cet effet est aussi modulé par les conditions redox car si la dégradation aérobie de la matière organique favorise la dissolution des carbonates, sa dégradation anaérobie a, au contraire, tendance à favoriser leur

précipitation. On estime que 30 à 99% de la MO est reminéralisée pendant la diagenèse précoce et ce, selon des taux de dégradation très variables, depuis 18 mmol C.m⁻².an⁻¹ à 62 mol C.m⁻².an⁻¹ (Henrichs, 1992). Il existe une corrélation assez nette entre les taux de dégradation et les flux de MO à la surface du sédiment. Schématiquement, plus l'apport de matière organique est important, plus la dégradation et la consommation des oxydants sont intenses, mais également, plus conséquente sera la proportion de carbone organique finalement enfouie. Une fois de plus, de nombreux mécanismes et paramètres peuvent infléchir, parfois de façon non négligeable, cette relation apparemment simple, tels le type d'oxydant utilisé, les flux inorganiques et les propriétés intrinsèques ou acquises de la matière organique elle-même.

L'anoxie : quel impact sur la préservation ?

A l'instigation de Demaison et Moore (1980), l'idée selon laquelle une proportion plus importante de la matière organique échappe à la dégradation en absence d'oxygène a poussé une partie de la communauté scientifique à regarder l'anoxie comme le contrôle majeur de la préservation (Candfield, 1989, par exemple). De ce fait, les bassins anoxiques ont été considérés comme les meilleurs analogues de formation de roches mères pétrolières, avec en tête la Mer Noire. Selon Ingall et al. (1993), après diagenèse complète, les sédiments anciens bioturbés sont plus dégradés que les sédiments laminés, ce qui montrerait que la présence d'oxygène favorise la reminéralisation. La sulfato-réduction serait moins efficace (rendement faible) ou ne serait pas capable de dégrader certains composés pourtant reminéralisables par voie aérobie (Henrichs and Reeburg, 1987). L'anoxie, par ailleurs, interdit le développement de la macrofaune benthique et la bioturbation qui lui est associée.

Cette théorie a, en revanche, rencontré une forte opposition (Pedersen et Calvert, 1990 ; Calvert et Pedersen, 1992 et références citées ; Bertrand et Lallier-Vergès., 1993 ; Bertrand et al., 1994 ; Ganeshram et al., 1999 et d'autres) motivée essentiellement par trois types d'évidences: (1) les maxima de COT enregistrés sur les pentes continentales et dans les bassins océaniques coïncident rarement aux zones de minimum d'oxygène, (2) les taux de dégradation de MO par sulfato-réduction et par oxydation sont comparables (Lee, 1992 ; Henrichs, 1992) et (3) pendant les périodes (glaciaires) caractérisées par des teneurs en COT élevées, les fonds océaniques ne présentaient pas de signe d'anoxie/suboxie plus marquée qu'aujourd'hui (Calvert et Pedersen, 1992). En particulier, Ganeshram et al. (1999) montrent que sur la pente continentale Mexicaine la qualité pétrologène de la matière organique n'est

pas moins altérée au coeur de la zone d'oxygène minimum que de part et d'autre, où règnent des conditions oxiques. Vetö et al. (1994), par ailleurs, mettent en évidence une décroissance importante de la qualité de la MO dans des sédiments non-bioturbés soumis essentiellement à la sulfato-réduction. Calvert et Pedersen (1992) proposent donc que la préservation et le stockage de la MO dépend essentiellement de la productivité des eaux de surface, par l'intermédiaire des flux, et de la granulométrie du sédiment, celui-ci étant d'autant plus riche en MO que sa texture est fine.

Certains résultats d'analyses *in situ* et d'incubations tendent, cependant, à réconcilier quelque peu les deux points de vue :

Jørgensen (1982) trouve que la sulfato-réduction et la respiration oxique dégradent la même quantité de Corg dans l'ensemble des sédiments côtiers. Les conclusions de Dauwe et al. (2001) vont également dans le sens de rendements comparables entre sulfato-réduction et respiration oxique lorsque les taux de dégradations sont importants (flux élevés) mais pas en cas d'apport faible. La respiration aérobie est alors plus efficace. Par ailleurs, de récentes études (Van Mooy et al, 2002 ; Harvey, 1995) montrent que les taux de dégradation de la MO sont identiques en conditions oxygénée et suboxique/euxinique mais que la quantité de Corg non dégradé après plusieurs mois d'incubation est plus importante en anoxie (75% contre 40%). En particulier, les protéines sont complètement reminéralisées dans les deux types de conditions, mais davantage de sucres, lipides et MO non-caractérisable sont conservés en conditions anoxiques (Harvey, 1995).

Ces résultats révèlent que la préservation de MO est favorisée, dans certaines circonstances, par des conditions anoxiques du milieu. Au niveau des fonds océaniques oxygénés faiblement alimentés en particules organiques, l'oxygène pénètre profondément le sédiment et les réactions de dégradations aérobies sont responsables de la majeure partie de l'altération. Dans les sédiments anoxiques pour lesquels le flux de Corg est faible, on peut s'attendre à ce que la sulfato-réduction dégrade incomplètement la matière organique, conformément aux résultats des études mentionnées ci-dessus, et favorise sa préservation.

En cas de flux important, cependant, l'oxygène est très rapidement consommé (premiers mm du sédiment) et participe directement à la dégradation d'une faible proportion de la MO. Dénitrification et sulfato-réduction prennent la relève, avec des rendements de dégradation similaires à la respiration oxydative. L'apport constant et rapide de MO fraîche en surface du sédiment favorise l'enfouissement et apporte une grande quantité de matière organique labile dont le taux de dégradation est indépendant de l'oxydant utilisé. Dans de tels environnements,

l'anoxie n'est pas préalable à la préservation d'une quantité importante de MO, la productivité (via les flux de MO) constitue alors le facteur de contrôle essentiel (Canfield, 1994).

Une étude en laboratoire conduite par Aller (1994) montre, en outre, que des oscillations brèves du front redox sous l'influence de la bioturbation peuvent résulter en une dégradation de MO plus complète qu'elle n'aurait été en conditions constamment oxygène ou anoxique. Les changements de condition redox sont, selon l'auteur, capables de stimuler les bactéries hétérotrophes.

Estimer les oscillations passées du front redox

La profondeur de pénétration de l'oxygène, nous l'avons vu précédemment, est directement reliée au flux de MO métabolisable atteignant la surface du sédiment ainsi qu'à la concentration en O_2 des eaux de fond. Les positions passées du front redox sont donc susceptibles de fournir des indications sur les flux de MO, ou sur la ventilation des fonds océaniques à un moment donné.

Les éléments mineurs et traces sont présents dans l'eau et dans les sédiments marins sous forme aqueuse (en solution) ou solide. La répartition entre ces deux phases est généralement soumise aux conditions oxydo-réductrices du milieu, c'est à dire à l'état d'oxydation dans lequel se trouve un élément chimique donné. Le Chrome, le Molybdène, le Rhenium, l'Uranium et le Vanadium précipitent en conditions anoxiques (Calvert et Pedersen, 1993) et ont tendance à s'accumuler à proximité du front redox (Crusius et al., 1996). Un enrichissement en ces éléments par rapport à leur abondance crustale dans les sédiments signifie soit que ceux-ci se sont déposés en condition anoxique, soit que le front redox était très proche de la surface du sédiment au moment considéré. En outre, il semblerait qu'un enrichissement en Rhenium et Uranium se produit dès que le milieu devient suboxique, alors que le Molybdène précipite en conditions sulfidiques, c'est à dire en présence de H_2S (Crusius et al., 1996 ; Crusius et Thomson, 2000).

Les halogènes comme l'Iode et le Brome existent dans l'océan sous forme ionique (I^- , IO_3^- et Br^-) qui s'adsorbent sur les molécules organiques de haut poids moléculaire. Leur concentration dans les sédiments est donc étroitement corrélée aux teneurs en MO. Alors que l'ion Br^- est stable quelles que soient les conditions redox du milieu, l'iode apparaît préférentiellement sous forme IO_3^- en condition oxydante et I^- en milieu réducteur. Or, I^- est moins efficacement retenu par les composés organiques que IO_3^- . Il en découle que le rapport

I/Br est plus faible en condition anoxique. Ce paramètre témoigne donc des oscillations du front redox, voire de l'oxygénation des eaux de fond (Calvert et Pedersen, 1993).

Impacts des flux inorganiques et du taux de sédimentation

Les apports inorganiques, qu'ils soient détritiques ou biogéniques, jouent un rôle ambivalent à l'égard de l'enfouissement et de la préservation de la MO dans les sédiments. Des taux d'accumulations importants, d'une part, favorisent l'enfouissement, et d'autre part, tendent à diluer le contenu organique et encourager sa dégradation. Nous avons également noté que le ballastage de la MO par les particules minérales facilite l'exportation de la MO. Tyson (2001), à l'aide d'un modèle tenant principalement compte du taux de sédimentation et du flux de carbone, met en évidence le fait qu'au delà d'un certain seuil (5 cm.kan^{-1}), le taux de sédimentation ne joue plus en faveur de l'enfouissement de la matière organique mais de sa dilution (à flux de Corg constant). Il est clair que tant que le flux de carbone et le taux d'accumulation augmentent en tandem, des taux de sédimentation élevés ont tendance à favoriser l'enfouissement de COrg, contrairement à une augmentation des seuls flux minéraux. Ainsi, le type de production primaire, le climat à travers les décharges de sédiments fluviaux et éoliens et la diagenèse des carbonates sont des paramètres à considérer dans l'interprétation paléocéanographique des teneurs en Corg préservé.

Propriétés intrinsèques et acquises de la MO sédimentaire

Le taux de dégradation de la MO totale est composite, c'est à dire que les différentes molécules constitutives de la MO sont dégradées à des vitesses différentes selon leur biodégradabilité (Emerson et Hedges, 1988). Les acétates et les acides aminés sont rapidement et souvent complètement dégradés, les acides gras sont décomposés plus lentement et les lignines, les alcanes à longue chaîne d'origine terrestre, les tanins et les algeanes semblent quasiment réfractaires en milieu marin (Henrichs, 1992). Les algeanes sont présents dans les parois de nombreuses algues (Derenne et al., 1988). Ces composés ne constituent pas la majorité de la biomasse des organismes, cependant, ils se trouvent concentrés dans le sédiment par préservation dite « sélective » (Largeau et al., 1984) : les microorganismes minéralisent la matière organique en commençant par les composés les plus facilement dégradables pour leur métabolisme, laissant les moins « digestes » ; il s'agit donc plutôt de « non-dégradation sélective ».

En plus des caractéristiques héritées qui conditionnent le devenir des différentes molécules, certaines réactions intervenant lors de la diagenèse précoce sont capables de transformer les molécules initialement labiles en composés plus résistants aux attaques enzymatiques (figure 12). La « dégradation -recondensation » est un mécanisme de protection de la MO originellement labile. C'est un ensemble de transformations chimiques des composés métabolisables consistant en la repolymérisation des produits de dégradation (monomères) des biomacromolécules labiles originelles (Tissot et Welte, 1984). Ces nouvelles molécules résistantes sont appelées géopolymères ou mélanoïdines.

Par ailleurs, des mécanismes chimiques induisant une incorporation de soufre au niveau de sites particuliers ont été largement documentés par Sinninghe-Damste et al. (1988 ; 1989) et Boussafir et al. (1995) dans l'ancien et, entre autres, par Lückge et al. (1996, 2002) et Werne et al. (2000, 2002) dans les sédiments récents. En condition anoxique, lorsque la quantité de sulfure formée excède ce qui peut être consommé par précipitation sous forme de pyrite, le soufre réduit peut réagir avec la matière organique fonctionnalisée. Ces réactions interviennent lors des premières phases de la diagenèse (Schouten et al., 1994 ; Wakeham et al., 1995 ; Adam et al., 2002) et aboutissent à la formation de molécules de type thiophène (Sinninghe-Damsté et al., 1989). On pense que l'incorporation de S dans les molécules organiques joue un rôle stabilisateur ou protecteur et permet la conservation à long terme de la MO.

Il faut toutefois noter que les deux mécanismes évoqués précédemment accompagnent la dégradation de la matière organique, dans la mesure où ils lui sont contemporains et la transforment. Les composés accumulés sont différents des molécules produites par le vivant.

Un dernier mode de préservation a été plus récemment mis en évidence. Il s'agit de la capacité de la fraction minérale à protéger la MO piégée en son sein (Suess, 1973 ; Mayer, 1994 ; Ransom, 1997, et d'autres).

Une revue plus substantielle de ces "modes de préservation" est donnée dans l'article 1, l'efficacité de la protection par la fraction minérale y est discutée en particulier.

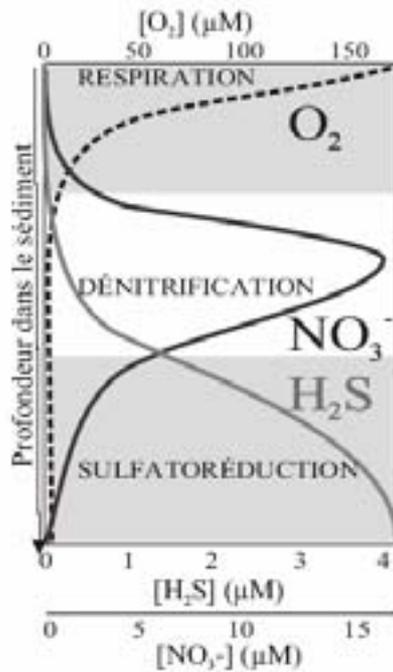


Figure 11 : Succession schématique des principales réactions diagenétiques, illustrée par les flux benthiques.

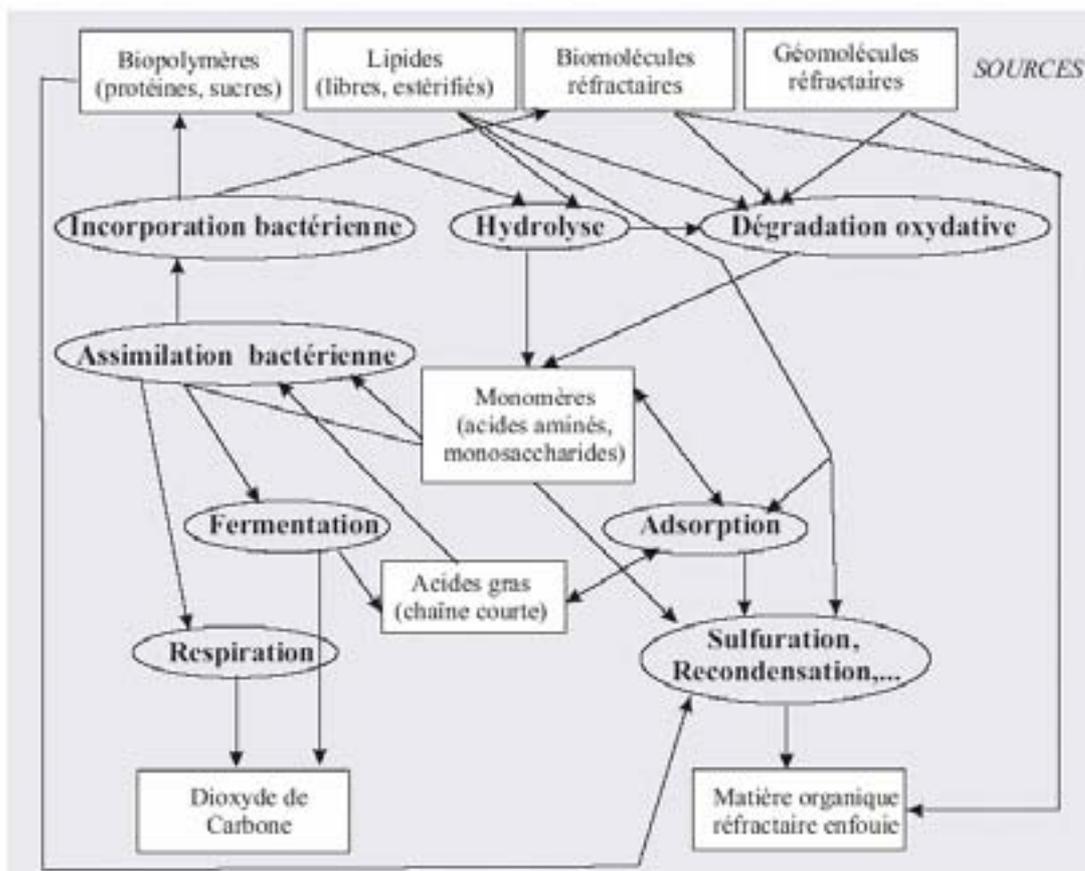


Figure 12 : La diagenèse précoce (schéma d'après Henrichs, 1992). Pour minimiser la complexité du diagramme, les bactéries sont les seuls organismes considérés, bien que la macrofaune exerce un effet important sur la décomposition de la MO. Seules les molécules principales sont représentées.

PREMIERE PARTIE
L'ACCUMULATION DE MATIERE ORGANIQUE EN DOMAINE DE PENTE
CONTINENTALE

PREMIERE PARTIE

Les deux chapitres qui suivent sont consacrés à l'accumulation de matière organique en milieu profond de marge. A travers l'étude détaillée de la matière organique sédimentaire de deux carottes, nous nous sommes attachés à dégager les mécanismes qui induisent la préservation d'une quantité importante de carbone organique à des profondeurs supérieures à 1000 m, ainsi que les facteurs qui contrôlent la distribution dans le temps et dans l'espace de la quantité et de la qualité de la matière organique sur la pente continentale. Le système d'upwelling du Benguela sera traité ici comme un exemple de marge productive ; les spécificités de cette zone, en termes de topographie, de dynamique et de budget des nutriments, de courantologie, de paléoprodutivité, etc, feront l'objet d'une revue et d'une étude approfondie dans la deuxième partie du manuscrit. Néanmoins, il est important que le lecteur garde à l'esprit que le système d'upwelling sud africain est le système le plus productif actuellement, notamment au large de la cellule centrale de Lüderitz. Par ailleurs, la sédimentation à l'échelle de la marge est principalement de type hémipélagique, aucun processus gravitaire n'est enregistré dans les carottes prélevées depuis le bassin du Cap jusqu'en Angola. La fraction exportée à 1000 m représente environ 2% de la production primaire à proximité de cette même cellule (Fisher et al., 2000). L'intensité de la diagenèse étant directement proportionnelle au flux de particules organiques labiles gagnant l'interface eau-sédiment, l'oxygène est rapidement consommé dans les 15 premiers mm du sédiment (Hensen et al., 2000).

Le détail de la méthodologie utilisée est donné dans l'article 1 et complété en annexe. Les analyses Rock Eval 6, les observations en microscopies optique et électronique ont été faites à Orléans avec la participation de Mohammed Boussafir. Les analyses en spectroscopie Infrarouge ont été faites au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris avec la participation de François Fröhlich.

Chapitre 1. Organic matter accumulation and preservation controls in a deep-sea modern environment: An example from Namibian Slope sediments

Laetitia Pichevin, Philippe Bertrand, Mohammed Boussafir, Jean-Robert Disnar

(Organic Geochemistry, sous presse)

Organic matter accumulation and preservation controls in a deep-sea modern environment: An example from Namibian Slope sediments

Laetitia Pichevin^{1*}, Philippe Bertrand¹, Mohammed Boussafir², Jean-Robert Disnar²

¹Université Bordeaux I - Département de Géologie et Océanographie, UMR-CNRS 5805, 33405 Talence Cedex (FRANCE)

²Laboratoire de Géologie de la Matière Organique, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (I.S.T.O.), UMR-CNRS 6113, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2 (FRANCE)

Abstract

The Lüderitz upwelling cell is presently the most productive area of the Benguela current system and abundant organic matter (OM) accumulates on the adjacent slope sediments even at great water depth. OM from two cores taken on the slope and covering the last 280 kyr was analysed in terms of “petroleum quality” (Rock-Eval), chemical features (FTIR, EDS) and petrographic composition (light microscopy and TEM). These data indicate that OM is more oxidized at 3606 m water depth than on the upper slope sediments (1029 m) although petroleum quality of OM throughout the deep-water core remains surprisingly high for hemipelagic deep-sea sediments (HI = 200 to 400 mg/g). The petroleum quality of OM accumulated on the upper slope is consistently high: HI average 450 mg/g. Two petrographic types of OM are distinguishable by microscopic observation, each ascribed to distinctive preservation mechanisms. (1) ‘Granular’ amorphous OM, which dominates in the deep-water core, is formed by organo-mineral aggregates. Aggregation appears to be the primary preservation mode at this depth although quantitatively limited (maximum TOC values of 4 wt% of bulk sediment obtained through this process). The ultrastructure of the aggregates highlights an intimate association pattern between sedimentary OM and clays. (2) ‘Gel-like’ nanoscopically amorphous OM (NAOM) largely dominates at 1000 m water depth and contains Sulphur. Thus, early diagenetic sulphurization was probably involved in the preservation of this OM, but the contribution of the classical degradation-recondensation pathway cannot be ruled out. Moreover, selective preservation occurred at both sites but represents an insignificant part of the OM.

Organic fluxes mainly control the occurrence and extent of sulphurization at both water depths by determining the redox condition at the sea floor. Aggregate formation is limited by both organic and mineral fluxes at the lower slope whereas OM supply is never limiting on the upper slope. Although consistently operating through time at both depths, preservation by organo-mineral association is limited by mineral availability and thus, accounts for a relatively minor portion of

the OM accumulated on this organic-rich slope. In the case of large organic fluxes, sulphurization and/or degradation-recondensation is required to obtain TOC contents above 4 wt% of bulk sediment in the studied area.

Key words: Organic Matter preservation, organo-mineral association, sulphurization, upwelling

1. Introduction

The degradation of organic matter (OM) spans the journey of dead organisms and detritus as they sink from the euphotic zone through the water column, enter the sediment and are ultimately buried. Degradation processes involve a series of redox reactions that provide electron acceptors for the oxidation of OM by heterotrophs. Oxygen, when present, is energetically favored over other oxidants and is the first to be consumed. Next, nitrate, Mn/Fe oxides and sulphate are successively consumed to degrade any remaining organic compounds (Canfield, 1993).

As in most open-ocean regions, the water column overlying the Namibian slope is usually well oxygenated at all depths. However, during highly productive upwelling events, the large amount of exported labile organic matter can cause the rate of O₂ consumption in surface sediments to exceed the supply of dissolved oxygen by diffusion from the bottom water (Calvert and Pedersen, 1993) generating anoxic conditions at the sediment-water interface. Thus, the OM which sediments on the Namibian slope is likely to experience varying degrees of biochemical transformations under oxic, suboxic and/or anoxic conditions (Schulz et al., 1994) depending on the flux of labile organic matter that reaches the sea floor.

The aim of this work is to investigate organic matter preservation mechanisms that may have contributed to the very high TOC contents measured in slope sediments off Lüderitz, spanning the last 280 kyr. The maximum TOC content in a core from the upper slope (about 1000 m water depth) is ~17% (8% on average) and the maximum value on the lower slope (ca. 3600 m) is as high as 8% (2% on average). The broad range of OC concentrations recorded here (from ca. 0.3 to 17.4%) allows the study of various OM preservation states. Moreover, the bathymetric range (1000 vs. 3600m water depth) and long time scale studied permit a test of the impacts of (1) water depth, in terms of sinking time and distance from the coast and (2) climate, through sea level and primary productivity changes. Through the assessments of the petroleum quality, the petrographic composition and some chemical features of the OM, we determined the preservation processes that occurred on the Lüderitz slope and their variations with depth and time.

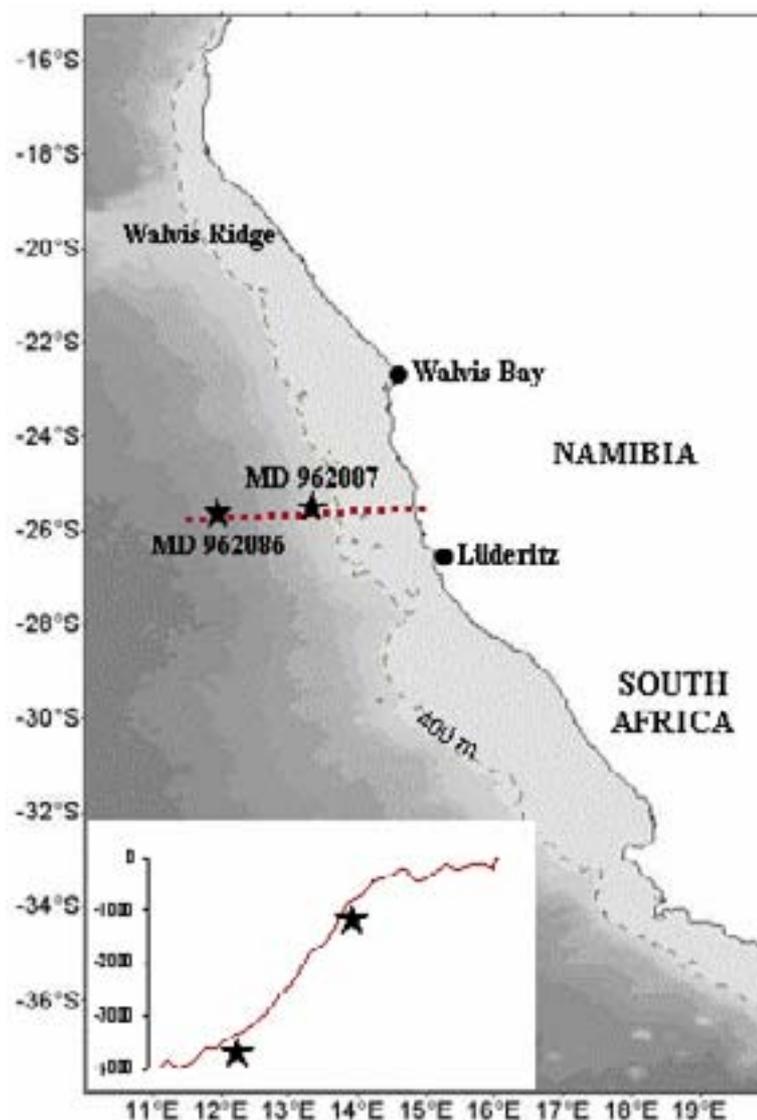


Fig. 1: Core locations, topography of Lüderitz slope and water depths. The dashed isobath underlines the mean depth of the shelf break.

2. Rationale

Organic molecules exported from the euphotic zone can be classified into two main types by considering their ‘preservation potential’ (Tegelaar et al., 1989). The first type consists of labile biomacromolecules, namely, polypeptides and polysaccharides which are prone to intense degradation during transit (e.g. Wakeham et al., 1997). The second type of biomacromolecules, which are resistant or refractory, includes, for example, lignins, tannins and algeanans. The latter are found in the cell walls of various algae, e.g. *Botryococcus braunii* and are perfectly preserved in lacustrine sediments (Derenne et al., 1991, 1997). Although resistant biomacromolecules do not dominate biomass, they become increasingly concentrated with increasing time in the water

column or decreasing burial efficiency, while the more labile molecules are degraded (Largeau et al., 1984, 1986, 1989; Hedges et al., 2001).

Labile organic matter can become more resistant owing to chemical transformations which occur during sinking and early diagenesis. The 'degradation-recondensation' pathway (Tissot and Welte, 1984) consists of successive and random repolymerisation and polycondensation reactions acting on the degradation products (monomers) of the original OM. Another mechanism, the so-called natural sulphurization process, has been well described by Sinninghe-Damsté et al. (1989) and by Lückge et al. (1996, 2002), among others, in both ancient sediments and recent environments. This preservation pathway involves the protective role of newly formed bonds between S and functionalized OM. Under anoxic conditions, inorganic sulphur species produced by sulphate reduction are scavenged by iron to form pyrite. When the amount of sulphides formed exceeds that which can be fixed as pyrite, the surplus may re-oxidize or be incorporated into OM (Lückge et al., 2002). These reactions take place during the early diagenetic stages (Schouten et al., 1994; Wakeham et al., 1995; Adam et al., 2000) and form characteristic molecules such as isoprenoid thiophenes (Sinninghe-Damsté et al., 1989; Kok et al., 2000).

Over the last 20 years, a fourth OM preservation pathway, the so-called, protection by mineral matrix, has been evidenced in soils (Oades, 1988), sedimentary rocks (Salmon et al., 2000) and recent marine sediments (e.g., Mayer et al., 1985; Keil et al., 1994a; Mayer, 1994, 1993, 1999; Ransom et al., 1997; Hedges and Keil, 1999; Armstrong et al., 2002). Suess (1973) noted that the highest organic carbon contents in some recent marine environments are correlated with a low mean grain-size of the mineral fraction. Mayer et al. (1988) proposed that high specific surface area, rather than the fine-grained texture of the sediment, inhibits degradation by increasing the amount of OM that could be protected by adsorption onto mineral particles. Mesopore spaces (< 10 nm in diameter) and the interstices of siliciclastic particles, which represent 80 % of the sediment surface area, constitute the most efficient traps for OM and prevent its degradation by excluding enzymatic hydrolysis (Mayer, 1994; Bock and Mayer, 2000). Among the classic siliciclastic minerals present in marine sediments and soils, OM is preferentially associated with clays, (Mayer, 1994; Keil et al., 1994b), especially the Ca-rich clays of the Smectite group (Furukawa, 2000). The latter study also showed that OM is associated with the surfaces as well as structurally incorporated into clay crystals. OM is not systematically coated on grain surfaces and pores as thin layers or infillings, but can appear as blebs Ransom et al. (1997, 1998a,b). Organo-mineral associations can also occur as alternation of organic and clay nanolayers, as evidenced in Cenomanian black shales (Salmon et al., 2000).

3. Study area and sediment composition

The Benguela upwelling system is one of the four major eastern boundary current regions in the world and is characterized by cold, nutrient-rich subsurface water which upwells owing to prevailing southeasterly trade winds. The upwelling area is composed of several distinct upwelling cells (Lutjeharms and Meeuwis, 1987), distributed from the Angola-Benguela Front to the Agulhas retroflection zone, which constitute its northern and southern boundaries, respectively (Fig. 1). Perennially consistent atmospheric conditions maintain the activity of the central Walvis and Lüderitz cells (22-27°S, Shannon and Nelson, 1996) while southern cells show a stronger seasonality. Productivity measured along the Lüderitz and Walvis coasts is one of the highest in the world ocean and often reaches $350 \text{ gCm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ (Behrenfeld and Falkowsky, 1997).

A thermal front coincides with the shelf-break and constitutes the offshore limit of the upwelling cell, though a filamentous mixing domain streaming up to 1000 km offshore in winter allows highly productive conditions well beyond the front (Lutjeharms and Meeuwis, 1987; Hagen et al., 2001). The most productive zones do not systematically occur within the main upwelling center but on the outer fringe of the cell (Mollenhauer et al., 2002). It has been documented that, under strong wind-stress conditions, a secondary upwelling cell may occur seaward of the front (Barange and Pillar, 1992; Giraudeau and Bailey., 1995).

The prevailing wind field parallels the coastline. Thus, aeolian transport of detrital material from the arid continent to the ocean is weak, and terrigenous input represents a minor fraction of the sediment. Terrigenous organic matter is, therefore, negligible in the cores studied as shown by the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ record ranging from -19.5 to -21.4‰ (Philippe Martinez, unpublished data).

4. Analytical methods

4.1. Samples

Sediment sampling was carried out in 1996 on the R/V Marion Dufresne during the NAUSICAA cruise using piston-cores of 40 m length. The first core MD962086 (25.8°S, 12.13°E) is located at 3606 m water depth and MD962087 (25.6°S, 13.38°E) lies under 1029 m water depth, on the upper slope (Fig. 1). Both cores were studied over intervals spanning the last 280 kyr, covering two complete climatic cycles. Sampling resolution for TOC measurements (elemental analyses) and Rock-Eval pyrolysis is 10 cm. Petrographic observations and infrared

analyses were performed on a selection of samples, chosen by their TOC content, petroleum quality and location within climatic cycle (optima or transitions) (Fig. 2 and Table 1).

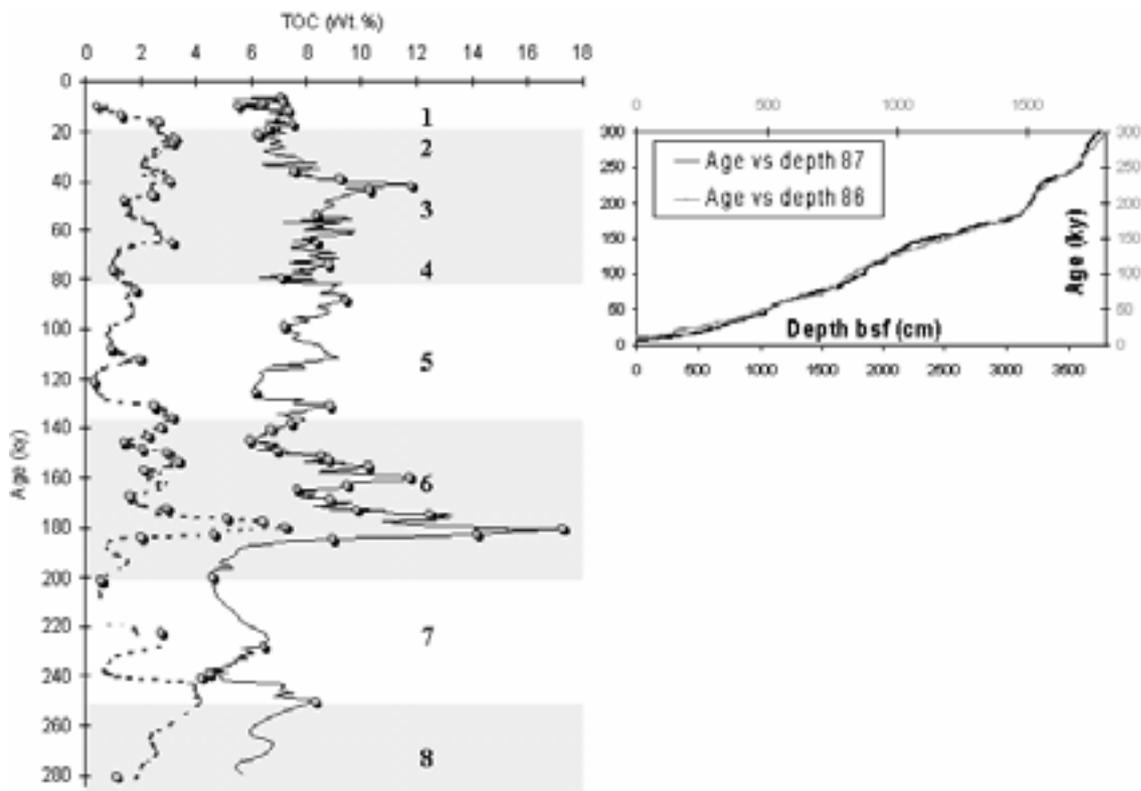


Fig. 2: TOC contents *versus* age for MD 962086 (dashed line) and MD 962087 (black line). Grey dots represent samples observed by light microscopy. Glacial isotopic stages 2, 3, 4, 6 and 8 are indicated by grey bands, interglacial isotopic stages 1, 5 and 7 by white bands.

4.2. Stratigraphy

The age model at site MD962086 was generated by correlation of the benthic foraminifera *Cibicidoides wuellerstorfi* $\delta^{18}\text{O}$ records with the SPECMAP reference (Imbrie et al., 1984), as given by Bertrand et al. (2003) with slight modifications. No oxygen isotope data were available for MD962087 because of carbonate dissolution. The age model of MD962087 was obtained by seven radiocarbon measurements on tests of mixed planktic foraminifers (Arizona AMS facility, USA and Gif, France) for the last 40 kyr (Table 2). A polynomial calibration with Calib 4.3 program (Stuiver et al., 1998) and a regional reservoir correction of 400 yr were applied for all ^{14}C dates. The chronology of earlier stages of MD 962087 was obtained by correlation of TOC and CaCO_3 records with those of MD962098, MD962086 (Lüderitz transect) and GEOB 1712-4 (Walvis Bay, 998m water depth) published in Kirst et al. (1999).

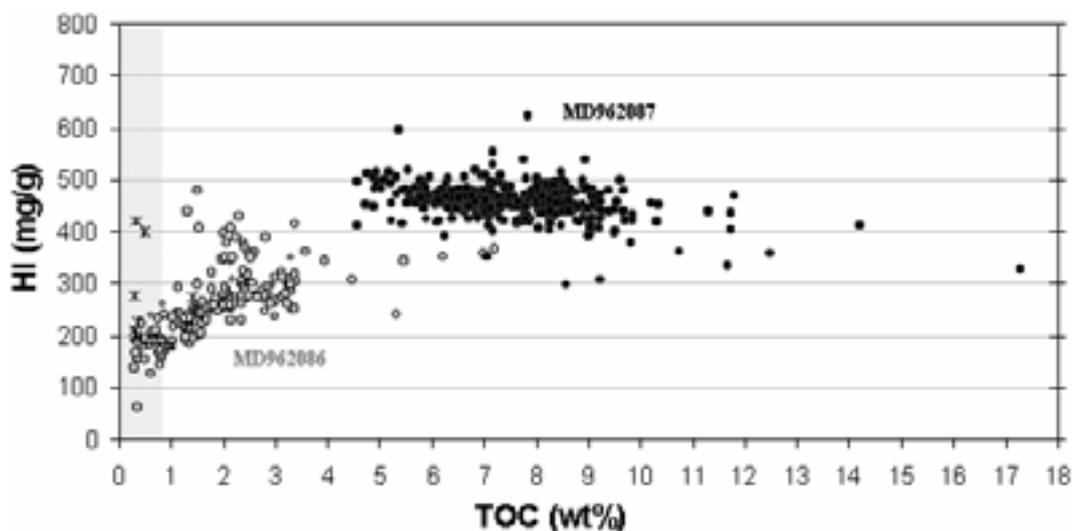


Fig. 3: Hydrogen Indices (mg/g) versus TOC (wt%) for MD 962087 (black) and MD 962086 (grey). High HIs indicate more aliphatic compounds. When TOC is under 1 %, we assume that HIs are underestimated because of carbonate abundance (greater than 70%). Asterisks indicate samples that were examined again after a mild HCl leaching.

4.3. Chemical and spectroscopic analyses

Rock-Eval pyrolyses were performed on 40 to 60 mg of bulk sediment. Hydrogen Indices (HI) were determined using a Rock-Eval VI under a He atmosphere, following the commonly used program for recent sediments: 400°C during 3 minutes, followed by a temperature increase at the rate of 30°C/min, to 750°C. In ten carbonate-rich samples, CaCO₃ was removed by mild HCl leaching (10% during 1 minute) before pyrolysis.

FTIR spectra were obtained with a Perkin Elmer FTIR, 16PC spectrometer on isolated OM samples (following HF/HCl hydrolysis). Each KBr pellet contained 1 mg of isolated OM.

4.4. Petrographic studies

Mineral constituents of the samples were eliminated via a classical HF/HCl treatment (Durand and Nicaise, 1980). The petrographic features of 72 samples of isolated OM were determined by light microscopy. We obtained qualitative and quantitative descriptions of OM from the shallow and the deep cores, i.e., determination of the different organic fractions considering their textural and structural appearances, the contribution of each fraction and pyrite occurrence. Abundance of OM facies was estimated by counting the fraction of the palynofacies slide covered by each facies.

The second step of petrographic study was performed by using transmission electron microscopy (TEM) and elemental diffraction analysis (EDS), which permit the observation of the structural patterns and the compositional elements of OM at a very fine scale (down to 10 nm, here). The 6 samples studied by TEM were fixed in osmium tetroxide and embedded in resin as previously described by Boussafir et al. (1994). They were selected according to light microscopy examinations and TOC contents. To assure that the observations were representative, three preparations were made and examined for each sample.

5. Results and Interpretations

5.1. Petroleum quality: impact of water depth and OC contents

Interestingly, TOC values (wt%) vary significantly with climate: enhanced TOC generally occurs during glacial periods (Fig. 2) and especially during stage 6.6 at both locations. TOC is always much higher on the upper slope samples. In total, 550 samples of bulk sediment from both cores were analysed by Rock-Eval pyrolysis. The results are shown on Figure 3. Hydrogen Index (HI, mg/g) represents the mass of hydrocarbon compounds produced by pyrolysis of 1g of TOC. Here, 99 % of the HI values range from 150 to 540 mg/g, which demonstrates the variable petroleum quality of the OM. Schematically, high HI indicates that the contribution of hydrocarbon chains (aliphatic compounds) in the total OM is high.

As shown on Figure 3, HI vs. TOC distributions display two different trends depending on the considered core. The upper slope core MD 962087, shows high, almost constant HI values (around 450mg/g) irrespective of TOC variations. HI values from the lower slope core (MD 962086) are comparatively much lower (from 50 up to 400) and decrease with decreasing TOC contents. The latter core displays the typical decaying trends often described in the literature (e.g. Ramanampisoa and Disnar, 1994). However, when TOC is under 1 %, we assume that HI is underestimated because of the abundance of minerals which can trap the effluents released during pyrolysis (Espitalié et al., 1985; Saint-Germès et al., 2002). Ten organic-poor samples from the deep core were gently treated with HCl in order to remove carbonates without substantial OM degradation. The HI values of these carbonate-free samples were much higher than the HI of the untreated ones (200-420 mg/g instead of 50-150 mg/g). Thus, HI values for the deep core range from about 200 to 400 mg/g even when TOC contents are low (< 0,5%), and show a weak positive correlation with TOC. On average, for a given TOC value (%), HI is higher in the shallow core than in the deep core.

T_{max} data average 411°C (+/- 12 and +/-25°C for MD 962087 and 962086, respectively) in agreement with the low maturity of the OM (Espitalié et al., 1985). Oxygen Indices (OI mg/g, the mass of CO₂ produced by pyrolysis of 1g of TOC) range from 120 to 230 mg/g in the shallow core. For the deep core, higher OI values and a wider range are observed: from 130 to more than 700 mg/g. TOC contents are negatively correlated with the OI. The highest OI values (from 300 to 700 mg/g), however, result partly from the thermal decomposition of carbonates.

The results above indicate that, at a given location, the petroleum quality of the OM does not vary greatly despite large variations in TOC, over 280 kyr. However, HI is substantially higher in the shallow core than in the deep core. OM that reaches the lower slope has presumably remained longer under oxic condition than the OM accumulated on the upper slope because (1) sinking time increases with water depth and (2) sedimentation rate decreases with increasing distance to the upwelling centre, due to decreasing primary productivity (Hedges et al., 1999).

5.2. Petrographic composition

The following palynofacies analyses were performed on a selection of 72 samples in order to depict the petrographic nature of the OM and its variations with climate and water depths.

All the samples yield an overwhelming majority of brown/orange, amorphous OM (AOM), and hardly any recognizable palynomorphs. In general, terrestrial plant detritus only accounts for 1 to 4 percent of the palynofacies although an enrichment in refractory lignocellulosic debris is observed in samples from the lower slope core with very low TOC contents (< 1.5 wt%). We assume that the amorphous OM is of marine origin as suggested by the $\delta^{13}\text{C}$ of the OM from MD 962098 averaging -20‰ (Martinez, unpublished data). Framboidal pyrite or single crystals are always present, testifying to the local, permanent occurrence of anoxic conditions in the sediment. Among the amorphous material, two palynologic fractions were distinguished (Fig. 4):

- 1) The granular AOM appears as a pulverulent material formed by clusters of very thin (inframicrometric), irregularly sized curds (Fig.4b). The texture of the Granular AOM is finer in the deep core than in the shallow core sediments.
- 2) The gel-like AOM consist in discrete or aggregate flecks of a few μm , with clear edges. Each fleck is characterized by a homogeneous texture (Fig. 4c). No trace of biological structure is visible within this amorphous material. This feature recalls the Orange AOM described for the Kimmeridgian deposits from Yorkshire (Boussafir et al., 1995; Boussafir and Lallier-Vergès, 1996) and Orbagnoux (Mongenot et al., 1999). According to these authors, gel-like AOM was produced by sulphurization processes.

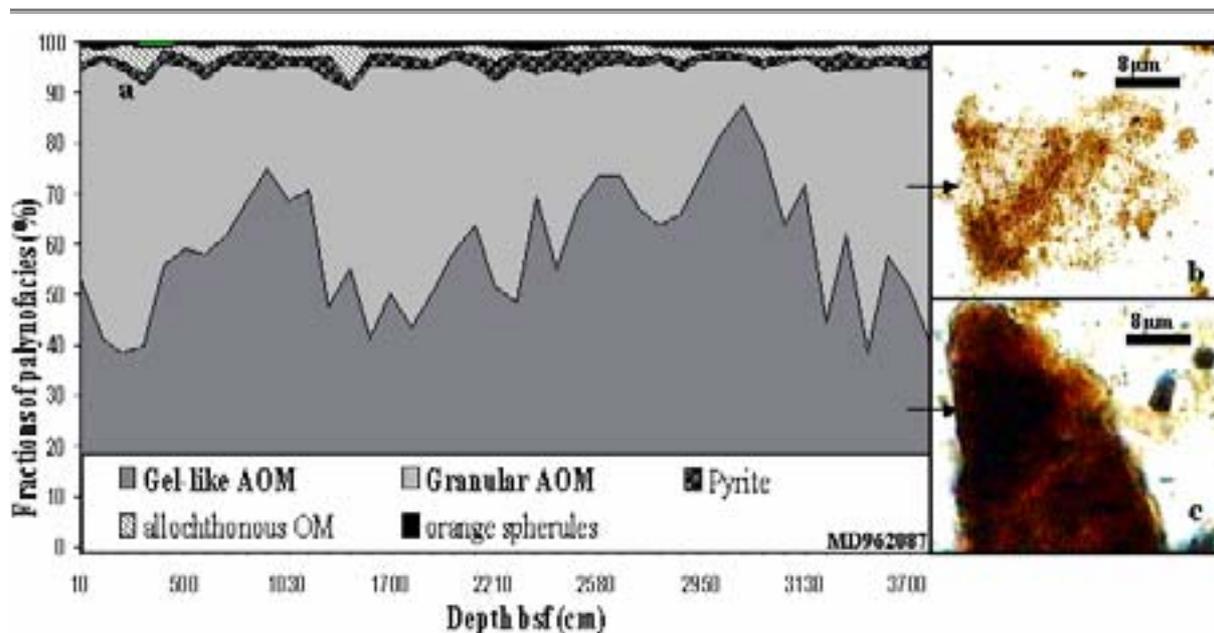
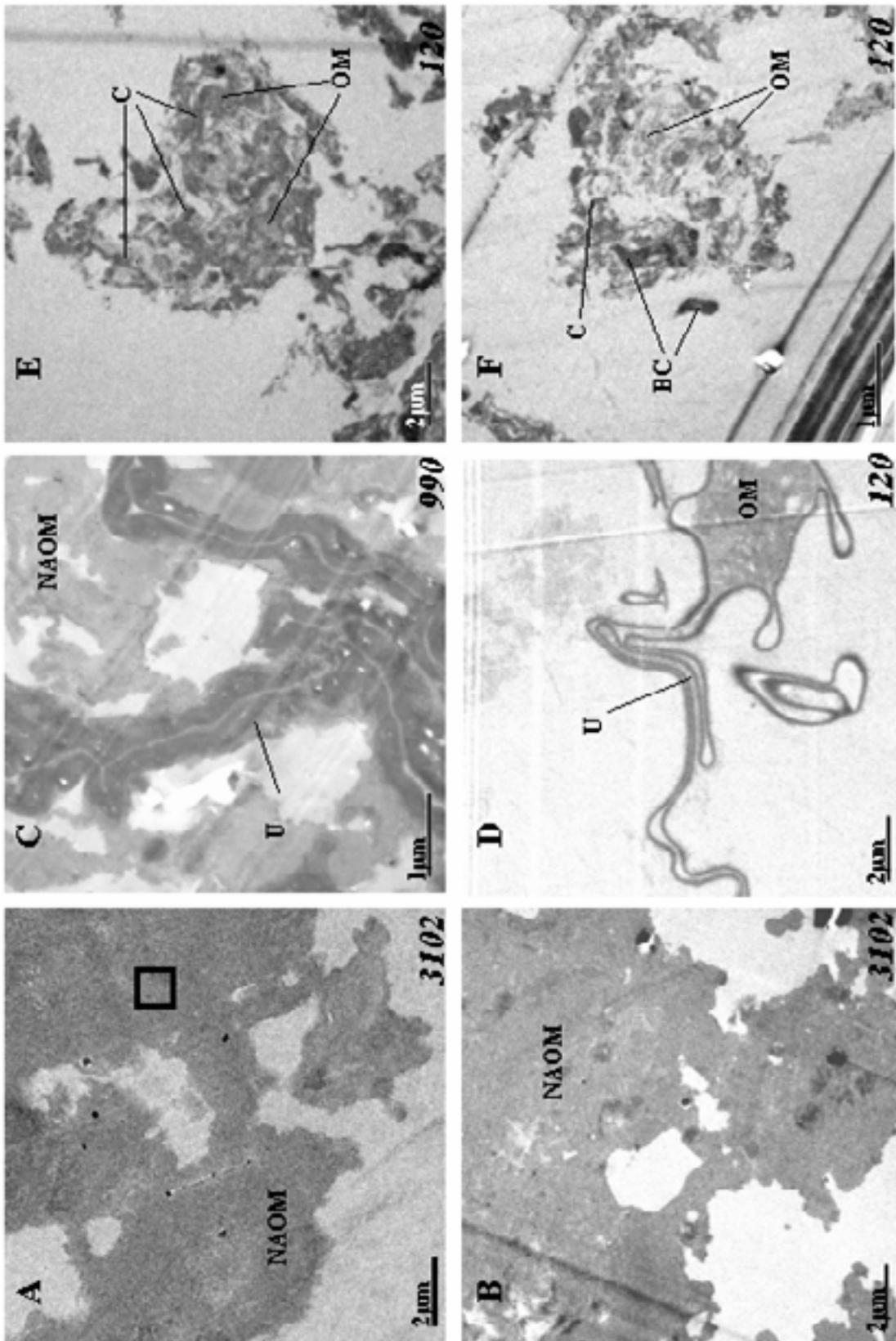


Fig. 4: Light microscopy observations on the isolated OM from MD972087(a) Palynofacies composition (in % of slide area), (b) Granular Amorphous OM, (c) Gel-like Amorphous OM

Gel-like AOM is more abundant in the upper slope core (from 40% to 87%) than in the lower slope core (from 3% to 41%) sediments. As a corollary, granular AOM dominates in palynofacies of MD 962086. Furthermore, gel-like AOM contents increase with increasing TOC contents, and granular AOM abundance follows the opposite trend.

5.3. TEM observations

TEM observations were made on 6 samples of isolated OM, selected on the basis of the above results. These OM isolates represent samples with TOC contents ranging from 0.56 to 17.4 %, including almost completely granular to almost entirely gel-like AOM. Ultrathin sections of samples 1343, 1439 and 1513 are from the deep core while samples 120, 990 and 3102 come from the shallow core (see Table 1). We assume, based on light microscopy observation, that TEM images from samples 3102 and 990 show the nanoscopically amorphous structure of pure gel-like AOM (NAOM), whereas TEM micrographs of samples 1513 and 1343 illustrate the ultrathin structure of granular AOM (Fig. 5). Both types of AOM coexist in samples 120 and 1439, as their TOC contents and petrographic composition are comparable and intermediate. Additionally, EDS analyses were performed on selected OM fractions (Fig. 6a and b). The EDS spectra show the nature of the major elements of the examined material.



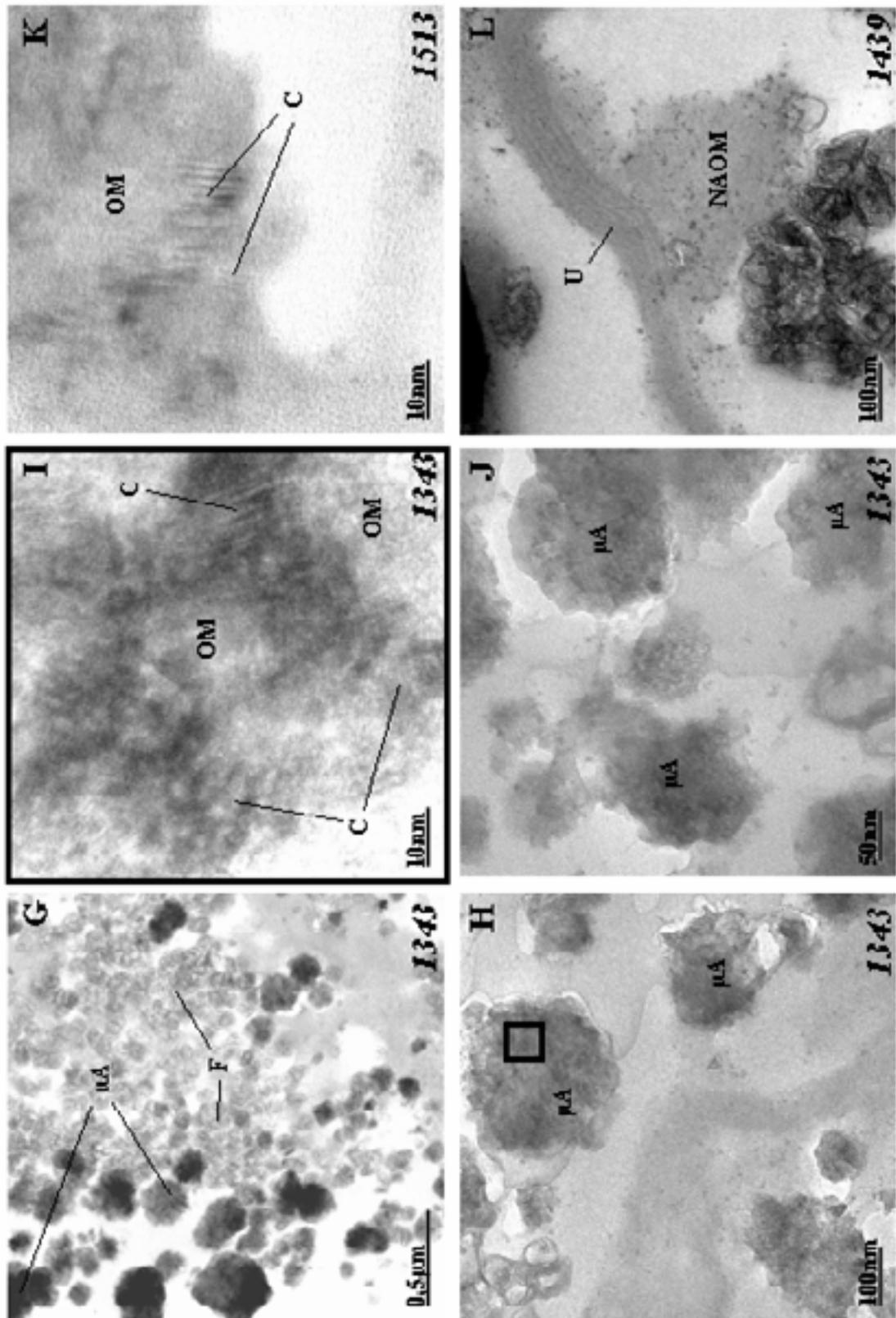


Fig. 5: TEM observations of isolated OM from the shallow core (A to F) and the deep core (G to L). Nanoscopically amorphous organic matter (NAOM) is the major constituent of samples 3102 and 990 (A, B and C). Typical upper slope aggregates involving organic matter (OM), clay (C) and bioclasts (BC) from sample 120 are shown on pictures E and F. Ultralaminae (U) are minor constituents of samples 990 (C) and 120 (D).

On the lower slope, NAOM is scarce (L) whereas micro-aggregates (μ A) dominate in the three samples: 1343 (G to J), 1439 (L) and 1513 (K). Pictures G, H, J, I and K show the structure of the microaggregates at increasing magnifications. Microaggregates appear homogenous on pictures G, H and J. Higher magnification, however, reveals the ultrastructure of the aggregates: clay lattices are embedded in OM (I and K). (F) indicates pale flecks. The black squares indicate the areas where EDS analyses were performed.

Gel-like AOM appears as nanoscopically undifferentiated, amorphous smears when viewed by TEM (Fig. 5A,B and C), similar to the orange AOM identified by Boussafir et al. (1995) and Mongenot et al. (1999). Some lamellar structures embedded in NAOM are seen but are not abundant (Fig. 5C and D). These structures are between 7 nm and 50 nm wide and are comparable to the Ultralaminae described by Largeau et al. (1989). This indicates that selective preservation exists here but did not play a major role in OM accumulation. Thus, in the ensuing discussion, NAOM will refer to gel-like AOM as this fraction is mainly nanoscopically amorphous. NAOM contains S, as revealed by EDS analyses (Fig. 6a). This suggests preservation by sulphurization, consistent with the conclusions of Boussafir et al. (1996) and Mongenot et al. (1999) concerning the origin of gel-like, orange AOM.

Overall, granular AOM is formed by microaggregates, clusters of microaggregates and pellets. The size and shape of the aggregates vary depending on the core (Fig.5), i.e., on water depth of deposition, as discussed later on. Aggregates are formed by associations between OM and clays (principally), as suggested by the presence of Si, Al, Mg, Ca and Na in the particles (Fig. 6b). Thus, the protection by the 'mineral matrix' is an operative mode of preservation at both sites but shows two different features depending on the core:

- In the shallow-water core, mineral-OM association microfibrils occur as large clay or carbonate aggregates (pellets) of a few μ m in diameter containing discrete OM blebs of 0,1 μ m in size as observed by Ransom et al. (1998b) in samples from the nepheloid layer offshore California. Those pellets are typically observed in sample 120 (Fig. 5E and F)
- In the deep-water core, the organo-mineral association is formed by apparently undifferentiated microaggregates (Fig. 5G to J). High magnification ($\times 80,000$), however, highlights the ultrastructure of the micro-aggregates and reveals that OM is intimately associated with the surface of the clays as well as in the interlayer spaces (Fig. 5I and K). The clay sheets appear completely embedded within the OM, contrasting with the monolayer clay-OM association traditionally described by Mayer (1994) or Collins et al., (1995), among others. Some pale flecks, tens of nm in size, are also seen in the highly magnified TEM images of deep core samples 1343 and 1513 (Fig. 5G). EDS pin-point

analyses of these particles show the elements of clays and carbonates, which is surprising considering the classic dark appearance of these minerals under electron beam. We presently not know if those particles contain any organic compounds and how they have resisted HF/HCl leaching.

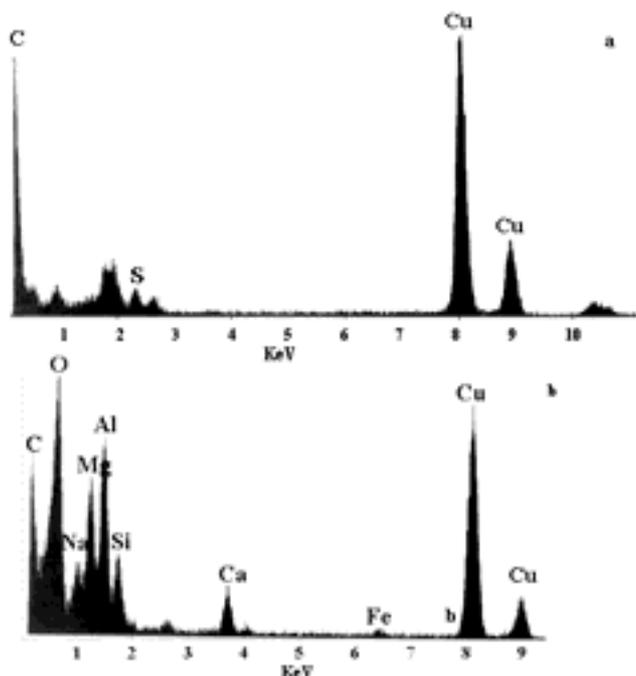


Fig. 6: Typical EDS pin point analyses showing major constituent elements of (a) NAOM and (b) aggregates. The peaks at 8 and 9KeV are due to the copper mount used for the ultrathin-sections.

OM aggregates were also observed by SEM in recent upwelling sediments from the north-west African slope. Their formation was ascribed to the degradation-recondensation process (Zegouagh et al. 1999). However, when viewed by TEM, this isolated OM appeared nanoscopically amorphous and resembled the NAOM shown on Figure 5L. Aggregates from both the upper and the lower namibian slope result from organo-mineral associations. NAOM formation, on the other hand, is ascribed to the sulphurization mechanism. However, considering the nanoscopically amorphous texture of melanoidin compounds (Zegouagh et al., 1999), we can not dismiss that the degradation-recondensation mechanism also contributed to NAOM formation.

5.4. Oxygenation Index (Iox) inferred from Infrared spectroscopy

Infrared spectra show the distribution of major chemical bonds and their modes of vibration (Rouxhet et al., 1980). Subsequent to palynofacies description, 23 samples of isolated OM were analysed by FTIR. All of them exhibit essentially the same absorption bands, but their relative intensities differ, as shown on Figure 7 and as described below:

- OM from the upper slope core (15 samples) presents a broad band around 3430 cm^{-1} , characteristic of OH and molecular water stretching vibrations. Although the highly hydrophilic

pellets were dried in a desiccator in order to avoid the effect of moisture, water was not efficiently removed from the KBr. As a result, the intensity of the band at 3430 cm^{-1} does not reflect OH group abundance in OM. At 2930 and 2860 cm^{-1} , a well-defined double band is due to the asymmetric and symmetric stretching of alkyl groups (CH_2 , CH_3). Bending bands of CH_2 and CH_3 are seen around 1455 cm^{-1} and CH_3 bending at about 1380 cm^{-1} . Around 1710 cm^{-1} , a peak indicating the presence of C=O bonds from carbonyl and/or carboxyl functions appears as a shoulder of the 1630 cm^{-1} band. This latter band is ascribed to C=C stretching of aromatics and olefins as well as to the C=O stretching of hydroxyl acids. All the IR spectra of the upper slope OM are similar irrespective of the TOC content variations and the relative amount of NAOM/aggregates in the samples studied.

- Infrared spectra of the isolated OM from MD 962086 also show the above absorption bands but their relative intensity and shape differ from those of the shallow core spectra and vary according to the TOC contents and the petrographic composition of the samples. OM corresponding to organic-poor samples with low NAOM/aggregates ratios and slightly higher detrital OM contents yields weak alkyl bands and comparatively intense bands at 1630 cm^{-1} . Furthermore, an extra band around 1095 cm^{-1} is visible on all the spectra and corresponds to the Si-O bonds, typical of opal and clay crystals.

In order to constrain the differences between the IR absorptions and to assess the oxidation level of the OM, we calculated the I_{ox} parameter (modified from Benaliouh and Trichet, 1990) as following:

$$I_{ox} = \frac{\text{maximal absorption of the } 1710\text{-}1630\text{ cm}^{-1}\text{ band}}{\text{maximal absorption of the } 2900\text{ cm}^{-1}\text{ double band}}$$

Clays and opal yield a band around 1600 cm^{-1} , which may result in an overestimation of the C=C, C=O stretching absorption intensity and affect I_{ox} significance. However, this peak is one order of magnitude less intense than the peak around 1095 cm^{-1} . Thus, we assume that the overestimation of the C=C, C=O band at $1700\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ is low and does not invalidate I_{ox} significance.

Spectra of the shallow core are relatively invariant; consequently, I_{ox} is constant (Fig. 7, inset). This pattern is not surprising given the consistent petroleum quality observed in this same core. In contrast, I_{ox} of the lower slope OM is higher compared to the upper slope and generally increases as the TOC content decreases. In light of the Rock-Eval results, we suggest that the OM is more oxidized when accumulated on the lower slope than on the upper slope.

Sample	TOC (wt%)	HI (mg/	NAOM (%)	Aggregates (%)	Iox	Water depth (m)
1343	1,6	229	8	80,6	7,03	3606
1439	7,2	349	37,7	57,6	3,5	3606
1513	0,56	200	6,9	61,9	12,8	3606
120	6,4	424	38,7	55,9	2,02	1029
990	11,8	470	75,2	19,5	1,85	1029
3102	17,3	329	87,7	8,8	1,85	1029

Table 1: Chemical parameters and palynologic composition of the samples observed by TEM

6. Implications

Two main preservation processes have acted on the Lüderitz slope with particular effectiveness and to a variable extent according to water depth and climate changes.

6.1. Preservation processes: effects on OM quality

Organic matter of the shallow core appears mainly as NAOM, which is at least partly related to sulphurization processes. Adam et al. (2000) have reported the occurrence of sulphurization during early diagenesis off Walvis Bay. In addition, the ‘degradation-recondensation’ mechanism (Tissot and Welte, 1984) may have contributed to NAOM formation here. Organo-mineral associations and Ultralaminae also exist on the upper slope, as shown by TEM observations, but are minor constituents of the total OM. On the upper slope, OM shows a consistently good petroleum quality (HI of 450 mg/g) and a low level of oxidation as evidenced by the low Iox and OI values. High contributions of sulphurized lipids on the upper slope can explain the good petroleum quality of the OM. Moreover, variations in the contribution of aggregates neither alter the petroleum quality nor enhance the oxidation level of the total OM. On the upper slope, both aggregation and sulphurization appear capable of preventing oxidation. Organic compounds deriving from degradation-recondensation processes have a low petroleum quality and presumably account for a minor fraction of the OM.

In the lower slope core, protection by aggregation is dominant. Sulphurization (and/or degradation-recondensation) does not play a major role, except for a few organic-rich levels from glacial isotopic stages 2-4 and 6, which present comparatively good petroleum quality and low oxidation. Whether or not the high petroleum quality of these samples is related to the better efficiency of sulphurization process compared to aggregation is debatable. Low sea level stands during glacial times may imply an offshore displacement of the upwelling cell and a faster

exportation of OM to deep sites (Mollenhauer et al. 2002). Therefore, the duration of exposure to oxic respiration for OM reaching a given depth was probably shorter during glacial periods than during high sea level stands. An alternative explanation would be related to the redox conditions at the sediment-water interface: enhanced melanoidin formation (by degradation-recondensation of saccharide and protein monomers) and decreased sulphurized lipid synthesis probably occurred during periods of low sulphato-reduction, i.e. low OM flux to the sea floor. Variations in Iox and HIs may be due to the predominance of melanoidin over organic sulphur compounds in NAOM rather than to an increased aggregates/NAOM ratio.

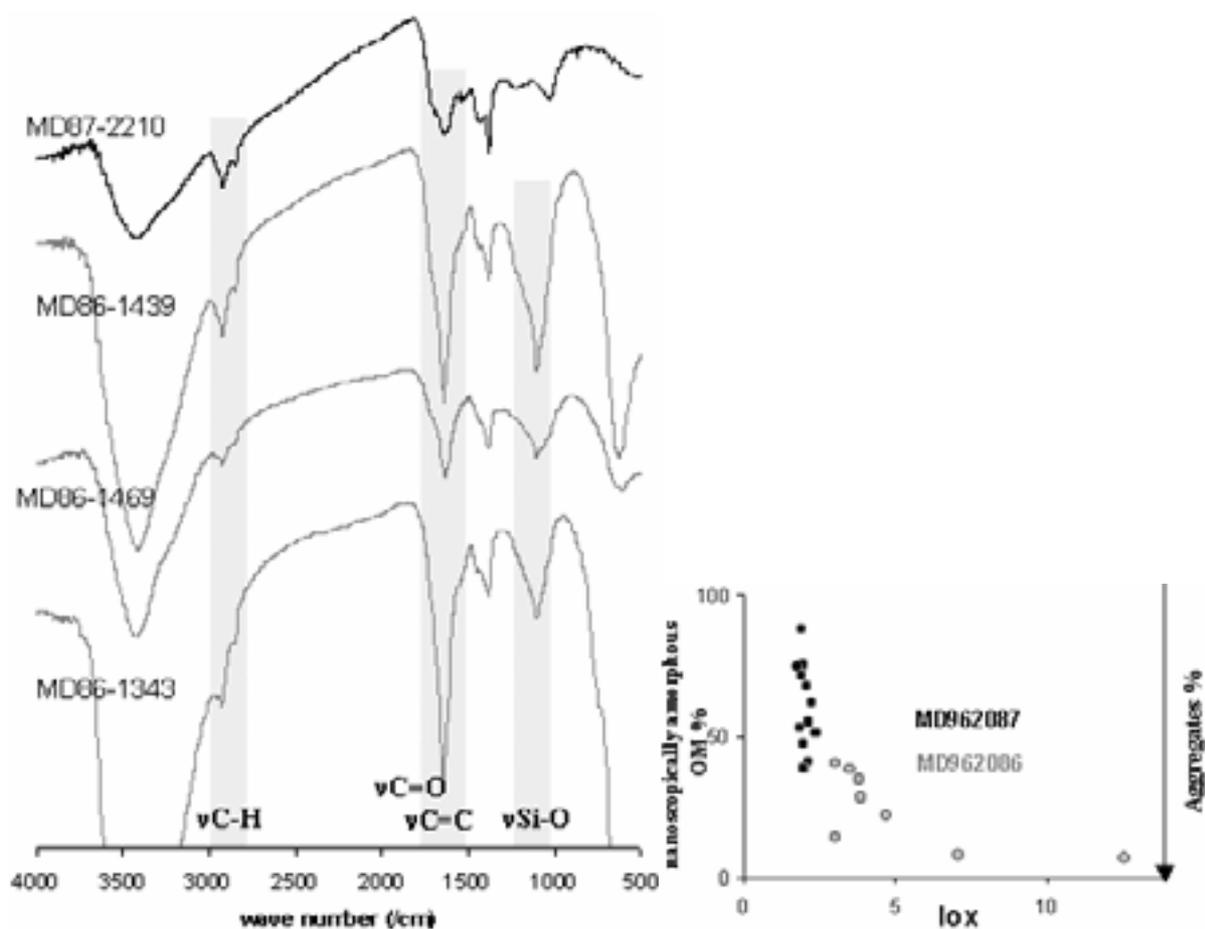


Fig. 7: FTIR spectra of isolated OM from MD962086 and MD962087. NAOM contents of samples 2210, 1439, 1469 and 1343 are 51%, 37.7%, 28.5% and 8% respectively and TOC contents before HF/HCl treatment were 6.7, 7.2, 2 and 1.6 wt%. Iox are expressed *versus* NAOM contents, as % of palynofacies. One sample does not follow the trend and shows a lower NAOM contribution (14%) than expected considering the TOC content (2.95 wt%) of the bulk sediment.

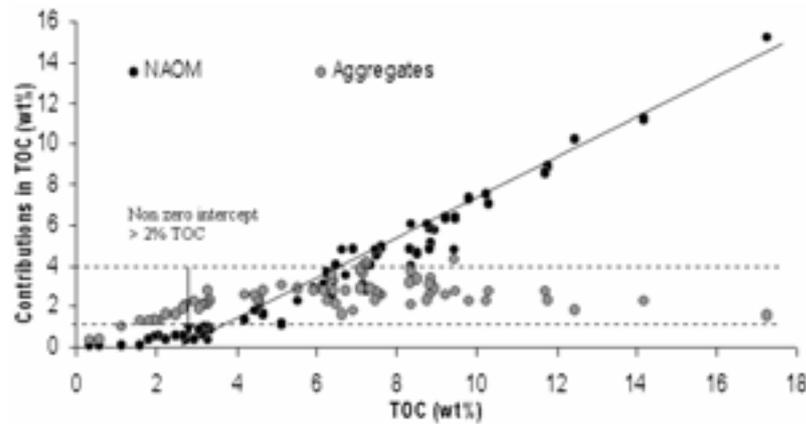


Fig. 8: Organic carbon (wt% of bulk sediment) in the form of NAOM (black) and aggregates (grey) *versus* TOC (wt%); results from both cores are plotted together. NAOM is clearly correlated with TOC, while aggregates are invariant over the whole TOC range.

6.2. Relative contribution of the different preservation processes: influence of organic and mineral fluxes

The percentage of organic carbon (OC) in the form of NAOM and aggregates (wt% of bulk sediment) are shown on Figures 8 and 9. Those values were calculated by multiplying TOC content by the gel-like AOM contribution and the granular AOM (aggregates) contribution, respectively determined by light microscopy observations. The percentage of OC protected by association with minerals is almost constant through time and between the two cores (0 to 4 %), irrespective of TOC. NAOM contents, however, vary from almost 0 to >15 % and are linearly correlated with TOC values (Fig. 8). This suggests that factors controlling the occurrence of sulphurization reactions and the formation of aggregates are different.

At both sites, the percentage of NAOM is greater during glacial periods (Fig. 9), when export fluxes to the slope were enhanced due to high primary productivity and/or low sea level stands (Mollenhauer et al., 2002). This could indicate that the effectiveness of NAOM formation, here, depends on the flux of labile OM reaching the sea floor. High OM fluxes drive intense oxygen utilization, accelerating the establishment of sulphidic conditions and hence, the activation of sulphurization. The Mo:Al record (Bertrand et al., 2002, Fig. 9) of MD962086 suggests that the first centimeters of the sediment were depleted in oxygen during the glacial periods and particularly during stage 6 (Crusius et al., 1996). This indicates that labile OM fluxes were enhanced at this time, and sufficient to enable sulphurization even at the lower slope. Considering that upwelling perennially occurred over the shelf and upper slope (Lutjeharms and Meeuwis, 1987; Dingle et al., 1996), we suggest that the redox conditions in the sediment were always favourable to sulphurization in the shallow-water core (Lückge et al., 1996). As a result,

sulphurized lipids always dominate the NAOM in the upper slope. In addition, we consider that the degradation-recondensation process was also involved in NAOM formation, as previously emphasized. During periods of high fluxes of labile OM to the lower slope, the proportion of sulphurized lipids in the NAOM increased in response to enhanced bacterial sulphatoreduction. As a corollary, melanoidin contribution to NAOM formation probably increased during periods of moderate OM fluxes to the lower slope. This could explain the high I_{ox} recorded during interglacial periods. Moreover, a substantial export flux is required to enable accumulation of organic matter as NAOM rather than aggregates, as suggested by the non-zero intercept (TOC > 2%) shown on Figure 8.

Aggregates occur in almost the same proportions at both water depths (between 0 and 4%). The abundance of aggregates in the shallow-water core is quite constant over time and is clearly independent of climate-related changes in OM flux, in contrast to NAOM formation, which does apparently vary with OM fluxes. Like many authors (Mayer et al., 1988; Keil et al., 1994a, 1994b; Ransom et al., 1997, 1998a), we propose that the proportion of OC associated with the mineral fraction depends on the abundance of siliciclastic minerals (such as clays) and diatom frustules at the sediment-water interface and in the water column during deposition. Calculated percentages of OC involved in aggregates are correlated with biosilica+clay contents (Fig. 10) in the lower slope core; no correlation is found for the shallow core. The potential effect of carbonates in aggregation cannot be accurately estimated because of the intense diagenetic dissolution of this fraction. In addition, the collision frequency between particles and their stickiness related to the abundance of transparent exopolymer particles in sea water (Passow, 2002) may play an important role that is difficult to assess using sediment records.

6.3. Limitation of aggregation

In the study area, protection by minerals seems to be unable to protect more TOC than 4% of the bulk sediment, even when OM fluxes were been high (Fig. 8). During stage 6.6, for example, OM is mainly preserved through sulphurization (and/or degradation-recondensation), whereas organo-mineral associations only account for a few percent of the TOC. In the literature, only rare examples show cases of OM-mineral associations which permit TOC accumulation higher than 5% (Salmon et al., 2000; Keil et al., 1994b for exceptions). This suggests that, in the absence of other preservation pathways, the potential for aggregation (limited itself by mineral particle abundance and collision) to enhance OM accumulation is limited under high rates of organic matter supply. Although recent studies (Bock and Mayer, 2000; Arnarson and Keil, 2001) show that thickening of OM particles tied to clay plates can enhance the preservation potential of

minerals without increasing the surface occupied by OM, our results suggest a plateau in the effect of aggregation on OM accumulation, in the case of high OM supply.

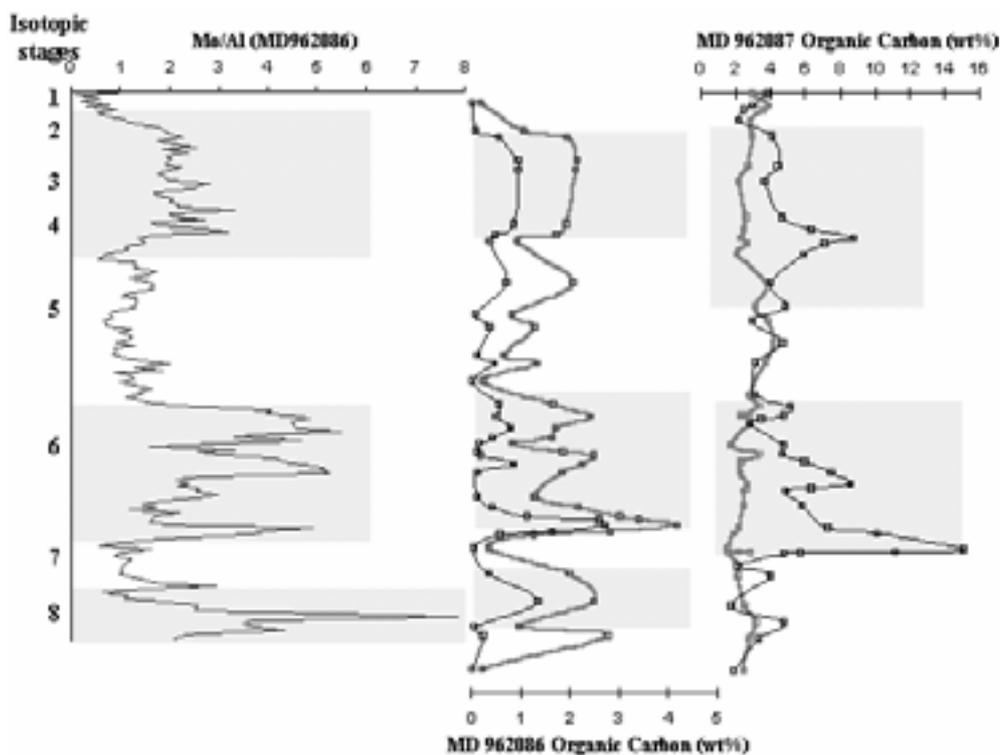


Fig. 9: Variations through time of TOC concentration (wt% of bulk sediment) in the form of NAOM (black) and aggregates (grey) for MD 962087 and MD 962086. Also shown is the Mo/Al record of MD 962086, which can be interpreted as evidence of oxygen depletion in the surface sediments (Bertrand et al., 2002). Grey bands indicate glacial periods.

On the lower slope, the formation of aggregates is limited, first by OM supply in case of low organic fluxes (OC in form of aggregates increases with TOC increasing from 0 to 4 wt%, Fig. 8) and second, by mineral availability when organic matter delivery exceeds the loading ability of minerals. At the upper slope, contrary to the lower one, organic fluxes are never limiting. This would explain the apparent climate-driven variations of aggregate contents in the deep sediments and the absence of such changes in the shallow sediments (Fig. 9).

6.4. Aggregate formation

Aggregates begin to form during sinking in the water column, as discussed by Alldredge and Silver (1988). Traditionally, aggregation is defined as the process by which faecal matter, microorganisms and mineral particles clump together to form larger particles that settle rapidly (McCave, 1984, Alldredge and Silver, 1988). Hence, OM protection in mineral matrices probably begins in the surface layer. As a result, the percentages of OM preserved in form of aggregates are

almost equivalent at 1029 and 3606 m, and independent of water depth and sinking time. Furthermore, in cases of low organic fluxes on the lower slope (during Holocene and Eemian), only mineral-OM aggregates are seen in the sediments, while non-aggregated OM is almost completely absent. Non-ballasted OM has probably undergone drastic degradation in the water column due to the greater vulnerability and/or the slower sinking velocity of these particles. We propose that the aggregates observed on both the upper and lower slope originate from the pellets and marine snow that form in the water column, although disaggregation and re-aggregation phenomena in the benthic boundary layer probably occurred before burial and modified the structure of the aggregates (Ransom et al., 1998b). The marine snow is known to be fragile and prone to break-up in the benthic boundary layer (Thomsen and McCave, 2000). However, in case of low shear velocity ($<1.6 \text{ cm.s}^{-1}$) close to the sea floor, re-aggregation is promoted (Thomsen and McCave, 2000). Moreover, high sedimentation rates, as those observed on the namibian slope, enhance burial efficiency of aggregates (Thomsen et al., 2002).

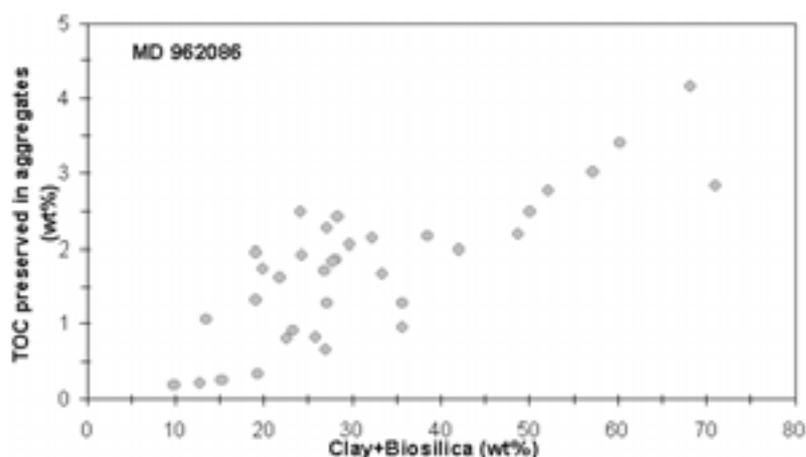


Fig. 10: TOC (wt% of the bulk sediment) preserved by aggregation with minerals is weakly correlated with the Clay+Biosilica contents (wt%) for the deep core. No correlation is found for the shallow core.

The size of water column aggregates depends on their 'age' (settling time) and on the concentration and types of discrete particles sinking in the surface, pelagic and nepheloid layers (Aldredge, 1998). According to Ransom et al. (1998b), a thick nepheloid layer facilitates aggregation, disaggregation and re-aggregation phenomena. Morphological differences between the upper and lower slope aggregates are clear: lower slope aggregates are smaller and denser (Fig. 5 H) than those of the upper slope (Fig. 5 E and F). This could be explained by the small size and sparseness of marine snow at the deep location and/or by the reduction of nepheloid layer

thickness at greater depth (Giraudeau, pers.comm.). Both factors result from reduced productivity and OM fluxes off shore compared to near shore.

Also, the clay-OM association observed at 3606 m water depth and shown on the TEM micrographs, does not appear as patches or coating of organic compounds on clay particles: the clay crystals seem embedded in the amorphous OM. A so far undescribed pattern of aggregation between clay and OM may be displayed here, but further investigations are needed.

7. Conclusions

The application of different and complementary methods on a large number of samples and over extensive ranges of depth and time gave detailed informations on the OM accumulated off Lüderitz and some insights into the factors and processes that mediate its preservation:

(1) Biological structures, as cell walls and Ultralaminae, related to selective preservation mode are observed at both sites but constitute a minor form of preserved OM on the slope.

(2) Protection by aggregation with minerals occurs on both the lower and upper slope but shows different features depending on depth. We suggest that this OM acquires resistance to degradation as aggregates formed during sinking. Aggregation appears to be an efficient preservation mode on the lower slope.

(3) NAOM formation results from sulphurization and, presumably, degradation-degradation-recondensation reactions. NAOM accumulation depends on OM fluxes which control the establishment of favourable suboxic conditions at the interface. This type of preserved OM dominates on the upper slope.

Lüderitz slope sediments are particularly rich in organic matter thanks to high surface productivity resulting from perennial upwelling, but also due to the occurrence of different OM preservation mechanisms operating in the sediment, at the sediment interface and presumably, during sinking. Two dominant preservation modes are recognized. Each yields particular forms of preserved OM which show characteristic distribution on the slope. It is striking that preservation by organo-mineral association, although consistently operative through time at both depths, accounts for a relatively minor part of the OM accumulated on this organic-rich slope. It thus appears that, in the case of large organic fluxes, protection by aggregation has a limited effect on OM accumulation. Supplementary preservation mechanisms are required to permit TOC contents higher than ~4% in the sediment at this location.

Acknowledgement

This study was carried out within the framework of a collaboration between the Institut Français du Pétrole (IFP), the Museum National d'Histoire Naturelle de Paris, the Département de Géologie et Océanographie de Bordeaux and the Laboratoire de Géologie de la Matière Organique d'Orléans. Total Fina Elf provided the financial support. The cores were retrieved during NAUSICAA cruise (IMAGE II) with the R/V Marion Dufresne, which was made available by IPEV. The authors are grateful to D. Keravis for technical assistance in performing Rock-Eval analyses and to F. Frölich for help in interpretations of FTIR spectra. We also thank E. Galbraith for editing and improving the English version.

References

- Adam, P., Schneckenburger, P., Schaeffer, P., Albrecht, P., 2000. Clues to early diagenetic sulfurization processes from mild chemical cleavage of labile sulfur-rich geomacromolecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3585-3503.
- Allredge, A.L., Silver, M. W., 1888. Characteristic, dynamics and significance of marine snow. *Progress in Oceanography* 20, 41-82.
- Allredge, A., 1998. The carbon, nitrogen and mass content of marine snow as a function of aggregate size. *Deep-Sea Research I* 45, 529-541.
- Armstrong, R.A., Lee, C., Hedges, J.I., Honjo, S. Wakeham S.G., 2002. A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep-Sea Research II* 49, 219-236.
- Arnarson, T.S., Keil, R.G., 2001. Organic-mineral interactions in marine sediments studied using density fractionation and X-ray photoelectron Spectroscopy. *Organic Geochemistry* 32, 1401-1415.
- Barange, M. & Pillar, S.C., 1992. Cross-Shelf Circulation, Zonation and Maintenance Mechanisms of *Nyctiphanes-Capensis* and *Euphausia-Hanseni* (Euphausiacea) in the Northern Benguela Upwelling System. *Continental Shelf Research* 12, 1027-1042.
- Behrenfeld, M.J., Falkowski, P.G., 1997. Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. *Limnology and Oceanography* 42, 1-20.
- Benalioulhaj, S., Trichet, J., 1990. Comparative study by infra red spectroscopy of the organic matter of phosphate-rich (Oulad Abdoun basin) and black shale (Timadhit basin) series (Morocco). *Organic Geochemistry* 16, 649-660.
- Bertrand, P., Giraudeau, J., Malaizé, B., Martinez, P., Gallinari, M., Pedersen, T.F., Pierre, C., Venec-Peyré, M-T., 2002. Occurrence of an exceptional carbonate dissolution episode during early glacial isotope stage 6 in the Southern Atlantic. *Marine Geology* 180, 235-248.
- Bertrand, P., Pedersen, T.F., Schneider, R., Shimmield, G., Lallier-Verges, E., Disnar, J.-R., Massias, D., Villanueva, J., Tribovillard, N., Huc, A.-Y., Giraud, X., Pierre, C. and Venec-Peyre, M-T., 2003. Organic-rich sediments in ventilated deep-sea environments: Relationship to climate, sea level, and trophic changes. *Journal of Geophysical Research* 108, 1-11.
- Bock, M.J., Mayer, L.M., 2000. Mesodensity Organo-clay associations in a near-shore sediment. *Marine Geology* 163, 65-75.

- Boussafir, M., Lallier-Vergès, E., Bertrand, P., Badaut-Trauth, D., 1994. Structure ultrafine de la matière organique des roches mères du Kimmeridgien du Yorkshire (UK). *Bulletin of the Geological Society France* 165, 355-363.
- Boussafir, M., Gelin, F., Lallier-Vergès, E., Derenne, S., Bertrand, P., Largeau, C., 1995. Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK: source organisms, preservation processes, and origin of microcycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3731-3747.
- Boussafir, M., Lallier-Vergès, E., 1996. Accumulation of organic matter in the Kimmeridge Clay Formation (KCF): an update fossilisation model for marine petroleum source-rocks. *Marine and Petroleum Geology* 14, 75-83.
- Calvert, S. E., Pedersen, T. F., 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology* 113, 67-88.
- Canfield, D. E., 1993. Organic matter oxidation in marine sediments. In Wollast, R., Mackenzie, F.T., Chou, L., (Eds.) *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Changes*. NATO series, Springer, Berlin, pp.1-61.
- Collins, M.J., Bishop, A.N., Farrimond, P., 1995. Sorption by mineral surfaces: rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2387-2391.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 145, 65-78.
- Derenne, S., Le Berre, F., Largeau, C., Hatcher, P., Connan, J., Raynaud, J.F., 1991. Formation of ultralaminae in marine kerogens via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae. *Organic Geochemistry* 19, 345-350.
- Derenne, S., Largeau, C., Hetényi, M., Brukner-Wein, A., Connan, J., Lugardon, B., 1997. Chemical structure of the organic matter in a Pliocene maar-type shale: Implicated *Botryococcus* race strains and formation pathways. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1879-1889.
- Dingle, R.V., Bremner, J.M., Giraudeau, J., Buhmann, D., 1996. Modern and palaeo-oceanographic environments under Benguela upwelling cells off southern Namibia. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 123, 85-105.
- Durand, B., Nicaise, G., 1980. Procedures for kerogen isolation. In: Durand, B. (Ed.), *Kerogen*. Technip, Paris, pp. 33-53.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; première partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 563-579.
- Furukawa, Y., 2000. Energy-filtering transmission electron microscopy (EFTEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS) investigation of clay-organic matter aggregates in aquatic sediments. *Organic Geochemistry* 31, 735-744.
- Giraudeau, J., Bailey, G. W., 1995. Spatial dynamics of coccolithophore communities during an upwelling event in the Southern Benguela system. *Continental Shelf Research* 15, 1825-1852.
- Hagen, E., Feistel, R., Agenbag, J.J., Ohde, T., 2001. Seasonal and interannual changes in Intense Benguela Upwelling (1982-1999). *Oceanologica Acta* 24, 557-568.

- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1999. Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reactions and consequences. *Marine Chemistry* 65, 55-65.
- Hedges, J.I., Baldock, J.A., Gelin, Y., Lee, C., Peterson, M., Wakeham, S.G., 2001. Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles. *Nature* 409, 801-804.
- Hedges, J.I., Hu, F.S., Devol, A.H., Hartnett, H.E., Tsamakis, E., Keil, R.G., 1999. Sedimentary organic matter preservation: A test for selective degradation under oxic conditions. *American Journal of Science* 299, 529-555.
- Imbrie, J., Hays, J.D., Martinson, D.G., McIntyre, A., Mix, A.C., Morley, J.J., Pisias, N.G., Prell, W.L., Shackleton, N.J., 1984. The orbital theory of Pleistocene climate support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}O$ record. In Berger, A.L., Imbrie, J., Hays, J., Kukla, G., Saltzman, B. (Eds.), *Milankovitch and Climate*. D. Reidel, Norwell, MA. pp. 269-305.
- Keil, R.G., Montluçon, D.B., Prahl, F.G., Hedges, J.I., 1994a. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* 370, 549-552.
- Keil, R.G., Tsamakis, E., Fuh, C.B., Giddings, J.C., Hedges, J.I., 1994b. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 879-893.
- Kirst, G.J., Schneider, R.R., Müller, P.J., von Storch, I. and Wefer, G., 1999. Late Quaternary Temperature Variability in the Benguela Current System Derived from Alkenones. *Quaternary Research* 52, 92-103.
- Kok, M.D., Schouten, S., Sinninghe-Damsté, J.S., 2000. Formation of insoluble, non hydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2689-2699.
- Largeau, C., Casadevall, E., Kadouri, A., Metzger, P., 1984. Formation of *Botryococcus Braunii* kerogens. Comparative study of immature torbanite and the extant alga *Botryococcus Braunii*. In Schenk, P.A., deLeeuw, J.W., Lijmbach, G.W.M., (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1983 Organic Geochemistry 8*. Pergamon press, Oxford, pp. 327-332.
- Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Kadouri, A., 1986. Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga *Botryococcus Braunii*. Mechanism of formation and structure of Torbanite. In: Leythaeuser D., Rullkötter, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1985, Organic Geochemistry 10*. Pergamon Press, Oxford., pp. 1023-1032.
- Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Berkloff, C., Corolleur, M., Lugardon, B., Raynaud, J.F., Connan, J., 1989. Occurrence and origin of 'ultralaminar' structures in 'amorphous' kerogens of various source rocks and oil shales. *Organic Geochemistry* 16, 889-895.
- Lückge, A., Horsfield, B., Littke, R., Scheeder, G., 2002. Organic matter preservation and sulfur uptake in sediments from the continental margin of Pakistan. *Organic Geochemistry* 33, 477-488.
- Lückge, A., Boussafir, M., Lallier-Vergès, E., Littke, R., 1996. Comparative study of organic matter preservation in immature sediments along the continental margins of Peru and Oman. Part I: Results of petrographical and bulk geochemical data. *Organic Geochemistry* 24, 437-451.
- Lutjeharms, J.R.E., Meeuwis, J.M., 1987. The extent and variability of South-East Atlantic upwelling. *South African Journal of Marine Science* 5, 51-62.

- Mayer, L.M., Rahaim, P.T., Guerin, W., Macko, S.A., Waltling, L., Adersen, F.E., 1985. Biological and granulometric controls on sedimentary organic matter of an intertidal mudflat. *Estuarine Coastal Shelf Science* 20, 491-504.
- Mayer, L.M., Macko, S.A., Cammen, L., 1988. Provenance, concentration and nature of sedimentary organic nitrogen in the Gulf of Maine. *Marine Chemistry* 25, 291-304.
- Mayer, L.M., 1993. Organic matter at the sediment-water interface. In Engel, M.H., Macko, S.A., (Eds.) *Organic Geochemistry Principles and Applications*. Plenum Press, London. pp. 171-184.
- Mayer, L.M., 1994. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1271-1284.
- Mayer, L.M., 1999. Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 207-215.
- McCave, I.N., 1984. Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean. *Deep-Sea Research I* 31, 329-352.
- Mollenhauer, G., Schneider, R.R., Muller, P.J., Spiess, V., Wefer, G., 2002. Glacial/interglacial variability in the Benguela upwelling system: Spatial distribution and budgets of organic carbon accumulation. *Global Biogeochemical Cycles* 16, 1-5.
- Mongenot, T., Derenne, S., Largeau, C., Tribouillard, N.P., Lallier-Vergès, E., Dessort, D., Connan, J., 1999. Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of kerogen from the dark parallel laminae facies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). *Organic Geochemistry* 30, 39-56.
- Oades, J. M., 1988. The retention of organic matter in soil. *Bio-Geochemistry* 5, 35-70.
- Passow, U., 2002. Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. *Progress in Oceanography* 55, 287-333.
- Ramanampisoa, L., Disnar, J. R., 1994. Primary control of paleoproduction on organic matter preservation and accumulation in the Kimmeridge rocks of Yorkshire (UK). *Organic Geochemistry* 21, 1153-1167.
- Ransom, B., Bennett, R. H., Bearwald, R., Shea, K., 1997. TEM study of in situ organic matter on continental margins: occurrence and the 'monolayer' hypothesis. *Marine Geology* 138, 1-9.
- Ransom, B., Dongseon, K., Kastner, M., Wainwright, S., 1998a. Organic matter preservation on continental slopes: importance of mineralogy and surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1329-1345.
- Ransom, B., Shea, K.F., Burkett, P.J., Bennett, R.H., Baerwald, R., 1998b. Comparison of pelagic and nepheloid layer marine snow: implications for carbon cycling. *Marine Geology* 150, 39-50.
- Rouxhet, P. G., Robin, P. L., Nicaise, G., 1980. Characterisation of kerogens and their evolution by infrared spectroscopy. In B. Durand, I.F.P. (Ed.), *Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. TECHNIP, Paris, pp. 163-190.
- Saint-Germes, M., Baudin, F., Bazhenova, O., Derenne, S., Fadeeva, N., Largeau, C., 2002. Origin and preservation processes of amorphous organic matter in the Maykop Series (Oligocene-Lower Miocene) of Precaucasus and Azerbaijan. *Bulletin De La Societe Geologique De France* 175, 423-436.
- Salmon, V., Derenne, S., Lallier-Vergès, E., Largeau, C., Beaudoin, B., 2000. Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale. *Organic Geochemistry* 31, 463-474.

- Schouten, S., vanDriel, G.B., Sinnighe Damsté, J.S. and de Leeuw, J.W., 1994. Natural Sulphurisation of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 5111-5116.
- Schulz, H.D., Dahmke, A., Schinzel, U., Wallmann, K., Zabel, M., 1994. Early diagenetic processes, fluxes, and reaction rates in sediments of the South Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2041-2060.
- Shannon, L.V., Nelson, G., 1996. The Benguela: large scale features and processes and system variability. In G. Wefer, Berger, W.H., Siedler, G., Webb, D. (Eds.), *The South Atlantic Ocean, Present and Past Circulation*. Springer, Berlin, pp.163-210
- Sinninghe-Damste, J.S., Ripjstra, W.I.C., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck P.A., 1989. Quenching of labile functionalized lipids by inorganic sulphur species: Evidence for formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stage of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1343-1355.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Burr, G.S., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormick, G., van der Plicht, J., Spurk, M., 1998. INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon* 40, 1041-1083.
- Suess, E., 1973. Interaction of organic compounds with calcium carbonates, II. Organo-carbonate associations in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 2435-2447.
- Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C., 1989. Reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3103-3106
- Thomsen, L., vanWeering, T. Gust, G., 2002. Processes in the benthic boundary layer at the Iberian continental margin and their implication for carbon mineralization. *Progress in Oceanography* 52, 315-329.
- Thomsen, L.A., McCave, I.N., 2000. Aggregation processes in the benthic boundary layer at the Celtic Sea continental margin. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 47, 1389-1404.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum, formation and occurrence*. Springer, Berlin.
- Wakeham, S., Sinnighe Damsté, J.S., Kohnen, M.E.L., de Leeuw, J.W., 1995. Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in the black sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 521-533.
- Wakeham, S.G., Lee, C., Hedges, J.I., Hernes, P.J., Peterson, M.L., 1997. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 5363-5369.
- Zegouagh, Y., Derenne, S., Largeau, C., Bertrand, P., Sicre, M.A., Saliot, A., Rousseau, B., 1999. Refractory organic matter in sediments from the North-West African upwelling system: abundance, chemical structure and origin. *Organic Geochemistry* 30, 101-117.

Résumé de l'article : Nous avons montré que la MO accumulée sur la pente continentale namibienne apparaît principalement sous deux formes, procédant chacune de mécanismes biogéochimiques particuliers intervenant à différentes étapes de la sédimentation. Des associations entre particules organiques et minérales dans la colonne d'eau sont à l'origine de la formation d'agrégats au sein desquels la MO est protégée de la dégradation pendant le transport et dans le sédiment. Les teneurs en carbone organique (COT) lié aux agrégats sont similaires pour les deux sites et oscillent entre 1 et 4% du sédiment total, ce qui représente une part non négligeable du COT accumulé en bas de pente mais ne constitue qu'une faible proportion du COT enregistré à 1000m. Il semble, par ailleurs, que la formation des agrégats soit quantitativement limitée, en premier lieu, par les apports organiques, mais également par la non 'disponibilité' en minéraux (quantité, type de minéraux, adhérence du matériel, probabilité de rencontre) lorsque les flux organiques exportés ne sont plus limitants. Sur la pente supérieure, la majeure partie de la MO sédimentaire n'est pas liée à la fraction minérale et apparaît parfaitement amorphe même à très fort grossissement. Les analyses EDS révèlent l'existence de soufre lié à cette MO, ce qui montre que celle-ci est partiellement formée de composés organo-soufrés. L'incorporation de soufre dans les molécules organiques a lieu dans le sédiment en conditions anoxiques dès la diagenèse précoce (Sinninghe-Damsté et al., 1989). L'abondance de MO sulfurée à 1000 m témoigne qu'une quantité importante de MO a pu gagner le sédiment sans subir d'altération importante dans la colonne d'eau, suggérant une exportation efficace depuis la zone productive jusqu'au site de dépôt.

Ainsi, l'abondance de MO en haut comme en bas de pente semble principalement contrôlée par les flux organiques : ceux-ci doivent être suffisamment importants pour, d'une part, s'associer à une grande partie de la fraction minérale disponible pour l'agrégation et d'autre part, favoriser la mise en place de conditions anoxiques sous la surface du sédiment et permettre la préservation de MO sous forme amorphe sulfurée.

Chapitre 2. Structure et composition de la matière organique

Le devenir de la MO produite en surface de l'upwelling est à présent mieux connu, cependant, de nombreuses questions émergent ou subsistent à la suite de cette étude: Quelles proportions de la MO sont fossilisées par processus de sulfuration ? Le mécanisme de dégradation-recondensation opère t'il dans les sédiments de la pente namibienne? Quelles sont les propriétés chimiques de la MO associée aux argiles? Pourquoi observe t'on une décroissance des IH avec les COT en bas de pente et une stabilité de la qualité pétrologène de la MO en haut de pente bien que les proportions de MO nanoscopiquement amorphe (NAOM) et d'agrégats varient dans les deux carottes?

2.1) Composition moléculaire de la MO

La composition moléculaire de la MO a été mise en lumière par des pyrolyses (on-line, point de curie dans des nacelles ferromagnétiques chauffant à 590°C), associées à un couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (méthode en annexe 3). Notre objectif n'était pas de réaliser un inventaire exhaustif des molécules constitutives de la MO, ni d'identifier des marqueurs spécifiques de producteurs ou de conditions de dépôt (anoxie), mais de connaître les constituants moléculaires majeurs de la MO, ainsi que leur proportion et distribution relatives. Quatre échantillons ont été choisis pour cette étude. Les échantillons numérotés *0125* et *3102* proviennent de la carotte MD962087, situé en haut de pente, *1343* et *1439* de la carotte profonde MD962086. Ces échantillons ont été choisis selon leur teneur en COT, minimum pour *1343*, maximum pour *3102* et intermédiaires pour *1439* et *0125*, leur composition pétrographique (nanoscopiquement amorphe, agrégats ou mixte) et leur occurrence stratigraphique (interglaciaire ou glaciaire). Les caractéristiques de chaque échantillon sont données dans les figures I.1 et I.2. Trois des quatre échantillons étudiés ont préalablement fait l'objet d'analyses Rock Eval 6, infrarouge à transformée de Fourier et d'observations en microscopie optique et MET (article1, table 1). Le protokérogène *0125* est stratigraphiquement très proche du protokérogène *0120*, dont il est question dans l'article 1, par conséquent, il est considéré comparable à ce dernier, des points de vue pétrographique et chimique.

Figure L1 : Situation stratigraphique des échantillons étudiés en pyrolyse "on line" au point de curie 590°C. Le protokérogène 0125 date de l'holocène (interglaciaire), 1343, 1439 et 3102 du stade climatique 6 (glaciaire).

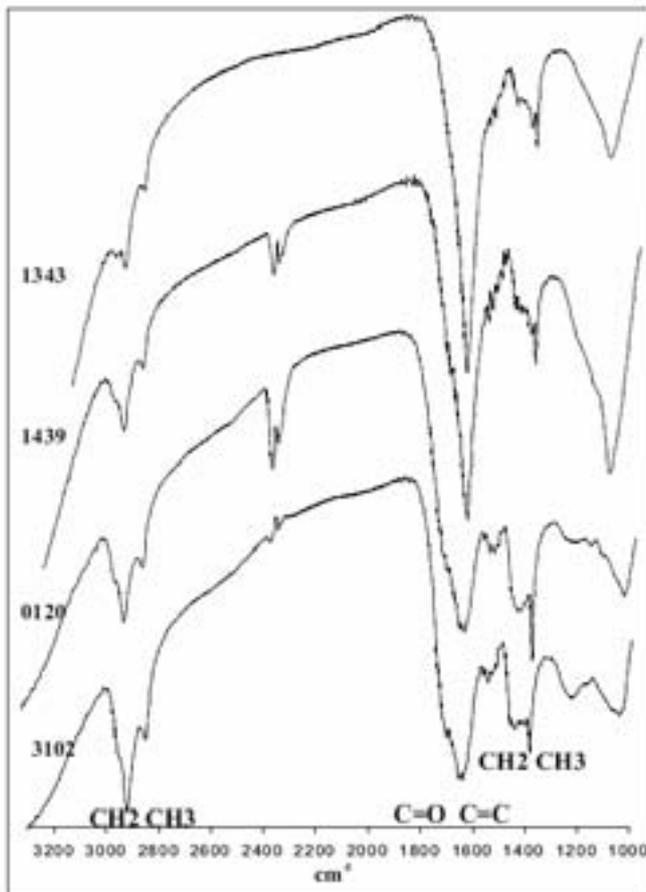
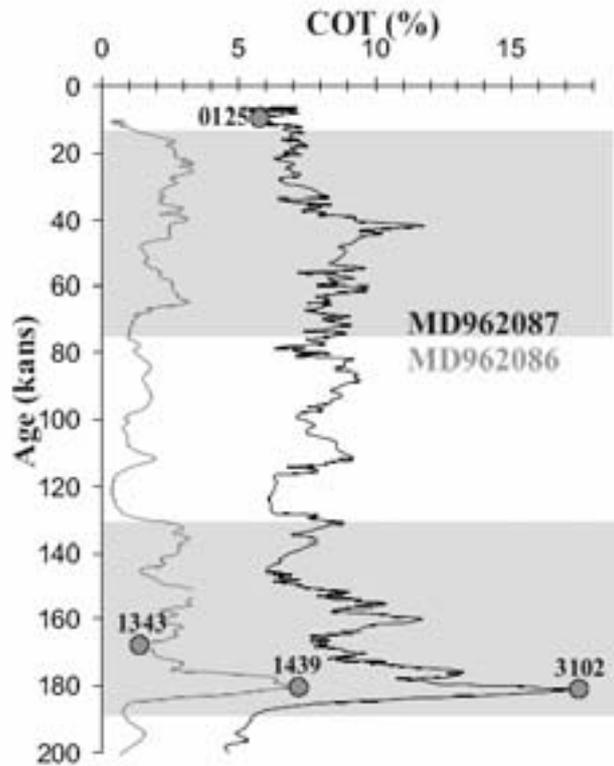


Figure L2 : Spectres Infrarouge (IRtf) des trois protokérogènes 1343, 1439 et 3102 étudiés en pyrolyse "on line" au point de curie 590°C, et du protokérogène 0120 (analogue à l'échantillon 0125).

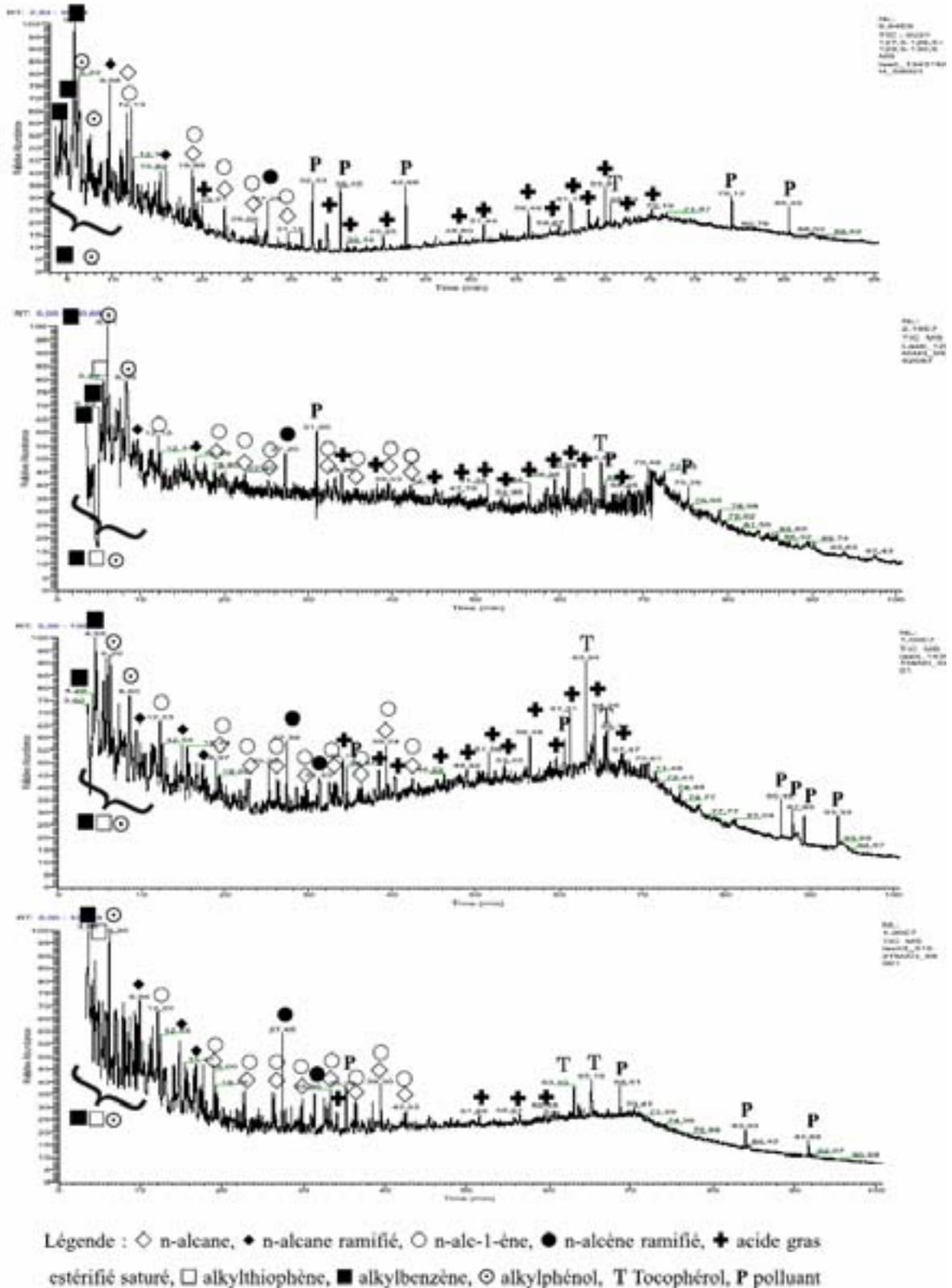


Figure I.3: Flux d'ions total (TIC) des pyrolysats (point de Curie 590°C) des protokératogènes 1343, 0125, 1439 et 3102, de haut en bas.

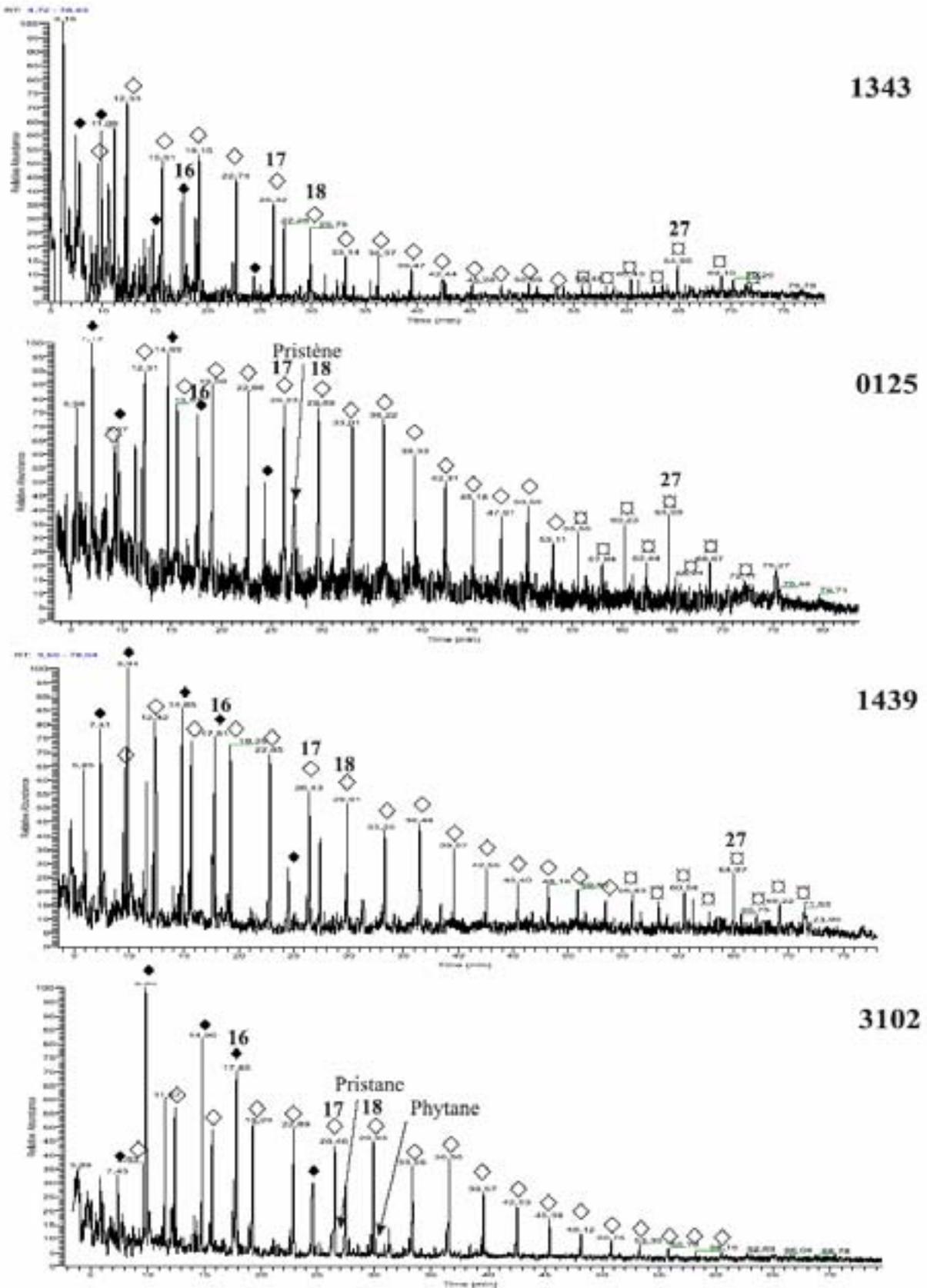


Figure 1.4: n-alcane linéaires et ramifiés, identifiés sur le chromatogramme grâce à l'ion spécifique $m/z = 57$

◇ n-alcane, ● n-alcane ramifié, □ acide gras estérifié insaturé

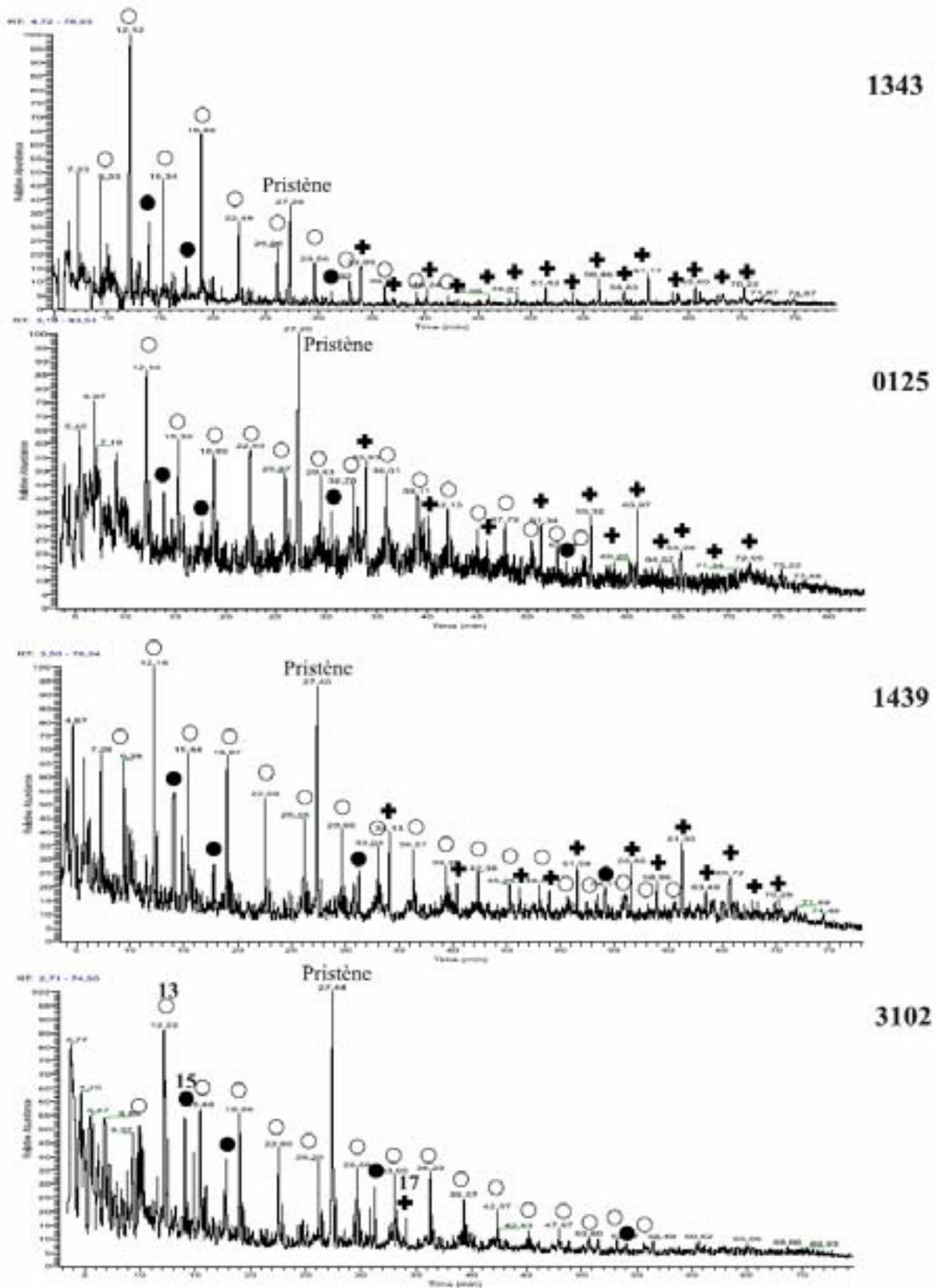


Figure 1.5: n-alcènes linéaires et ramifiés, identifiés sur le chromatogramme grâce à l'ion spécifique $m/z=55$

○ alc-1-ène, ● alcène ramifié, + acide gras estérifié

Les chromatogrammes totaux (TIC)

Les chromatogrammes représentés sous forme de courant ionique total sont relativement similaires d'un échantillon à l'autre (figure I.3). L'enveloppe non résolue est très importante (10 à 45% de l'intensité maximale) et indique que de nombreuses coélutions ont eu lieu lors de la chromatographie, phénomène fréquent en pyrolyse "on line". Les TIC sont dominés par les alkylbenzènes et alkylphénols pour les temps de rétention inférieurs à 10 minutes, puis les aliphatiques et acides gras pour les temps de rétention plus longs.

Les hydrocarbures

Les doublets n-alcanes et n-alcènes, ramifiés ou linéaires représentent une fraction importante de la MO isolée, puisqu'ils dominent sa composition (figure I.4 et I.5). Les n-alcènes, sont plus abondants que les n-alcanes. La longueur des chaînes n-alcanes et n-alcènes varie entre C₁₂ et C₃₄. Les chaînes plus courtes sont probablement détruites lors de la pyrolyse. La distribution des composés aliphatiques est unimodale (C₁₂-C₂₄), ne présente pas de prédominance en carbone pair ou impair et montre un maximum en C₁₃. Les composés ramifiés sont, au total, moins abondants que les linéaires, suggérant une participation relativement faible de MO d'origine bactérienne. La présence de prist-1-ène, composé hydrocarboné isoprénique en C₁₉, est clairement visible sur l'ensemble des 4 chromatogrammes. Sa genèse lors de la pyrolyse est vraisemblablement liée à la dégradation thermique des tocophérols (Hold et al., 2001), molécules abondamment présentes dans les chloroplastes des microorganismes phototrophes. Or, des tocophérols (m/z = 191+205) sont également observés dans les quatre protokérogènes, ce qui semblerait confirmer leur rôle de précurseur pour la formation de prist-1-ène. Les composés pristane et phytane, n-alcanes isopréniques, sont faiblement représentés dans les quatre échantillons. Ces molécules dérivent diagénétiquement des phytols, c'est à dire de la Chlorophylle *a*, *b*, des carotènes ou des tocophérols (Philp, 1985°). Leur rapport (Pr/Ph) informe sur les conditions redox du milieu de dépôt. Lorsque ce rapport est inférieur à 1, on considère que les conditions de dépôt étaient anoxiques. L'indice Pr/Ph des quatre protokérogènes est proche de 1, et inférieur à cette valeur pour les protokérogènes 3102 et 0125, provenant de la pente supérieure. Cependant, ce paramètre est utilisé de façon fréquente dans les études des extraits organiques et rarement en pyrolyse. La fragmentation liée à la pyrolyse diminue de façon similaire les fréquences de ces

deux molécules. De ce fait, les faibles teneurs de ces deux composés dans les échantillons ne sont pas propices à l'estimation précise de l'indice Pr/Ph, qui peut néanmoins être utilisé de façon indicative.

L'abondance relative importante des composés hydrocarbonés dans les échantillons est en accord avec les données spectroscopiques IRTF et les valeurs moyennes d'IH obtenus par pyrolyse RockEval. De nombreuses études focalisées sur la pyrolyse des ultralaminae ont établi que le clivage des chaînes $(CH_2)_n$ des algaenanes conduit à la formation de pyrolysats riches en n-alcanes/n-alcènes (jusqu'à C_{35}) (Largeau et al., 1986 ; Derenne et al. ; 1991 ; Gelin et al., 1997, 1999). Les algaenanes sont des macromolécules peu biodégradables synthétisées par certaines microalgues dépourvues d'exosquelette (Gelin et al., 1998) et fossilisées sous forme d'ultralamines. En revanche, seules de rares structures similaires aux ultralamines ont été observées au MET dans les protokérogènes (article 1) considérés ici. En effet, la "préservation sélective" de parois alguaire a jusqu'à présent été considérées comme un mode mineur de fossilisation de la MO sur la pente continentale namibienne. De plus, la production biologique liée à l'upwelling est largement dominée par les diatomées et les coccolithophoridés, espèces ne synthétisant pas d'algaenane (Gelin et al., 1998) mais dont les parties organiques sont riches en lipides. La forte représentation des n-alcanes/n-alcènes dans les protokérogènes ne peut être attribuée à la présence d'ultralaminae, compte tenu de la rareté de ces structures cellulaires observée au MET, mais plutôt au flux important de MO phytoplanctonique.

Les acides gras

Les acides gras saturés et monoinsaturés représentent une part importante du courant ionique total (figure I.6). Ils montrent une distribution bimodale et les deux séries (C_8-C_{19} et $C_{19}-C_{32}$) sont très largement dominées par les chaînes à nombre de carbone pair (impair si l'on considère les acides estérifiés par le TétraméthylAmmoniumHydroxyde, voir méthode et figures I.6). L'indice OEP (*Odd-Even Preference*) est bas pour l'ensemble des quatre échantillons, ce qui témoigne du faible état de dégradation de cette fraction (Philp, 1985), les lipides naturels étant généralement pairs. Ainsi, les acides gras conservés dans les sédiments ont probablement été « protégés » très tôt de la dégradation. Les composés en C_{16} et C_{26} sont les plus abondants. Les acides gras saturés à longue chaîne ($C > 20$) sont généralement considérés d'origine terrestre. Cependant, Volkman et al. (1980) ont mis en évidence leur existence dans certaines bactéries et microalgues, les diatomées en particulier.

Plusieurs mécanismes ont été reconnus pour expliquer la conservation pré- et post-dépôt des acides gras. Zegouagh et al. (1999) et Garcette-Lepeck et al. (2000) ont attribué la présence d'acides gras (jusqu'à C₁₈) dans les sédiments récents de la pente continentale mauritanienne et du delta du Danube à des processus de recondensation lors de la formation précoce de mélanoidines (Larter et Douglas, 1980). L'occurrence d'acides gras en C₉₋₁₈ a également été observée dans les pyrolysats des algaenanes (Derenne et al., 1997) et par conséquent reliée au processus de « préservation selective ». Par ailleurs, Salmon et al. (1997 et 2000) ont montré que la conservation des acides gras dans les black shale du Cenomanien est liée à la présence de nanocouches d'argile capables de protéger physiquement la MO. Dans le chapitre précédent, l'importance des associations entre particules minérales et organiques a été clairement mise en évidence. Par conséquent nous proposons que les acides gras produits en pyrolyse sont, au moins en partie, liés à la présence de complexes organo-argileux.

Les alkylbenzènes

Les alkylbenzènes sont bien représentés sur le TIC de chaque échantillon. Leur abondance relative diminue avec le degré d'alkylation. Le toluène et l'éthylbenzène sont les plus abondants. Ne sont clairement détectables sur le chromatogramme que les benzènes substitués par des chaînes alkyls formées de 1 à 10 carbones (figure I.7).

Les alkyls benzènes sont communément obtenus en pyrolyse par cyclisation/aromatisation ou clivage thermique de cycles aromatiques substitués (Hartgers et al., 1994) et peuvent dériver de différents composés : protéines (Stankiewicz et al., 1998) ou lipides de type algaenanes (Sinninghe-Damste et al. 1993). La distribution des composés benzéniques des protokérogènes namibiens est très similaire à celle observée dans les pyrolysats de la MO sédimentaire du delta du Danube (Garcette-Lepeck, 2000), de la pente continentale mauritanienne (Zegouagh et al., 1999) et de Méditerranée (Peulvé et al., 1996). Concernant l'origine des alkylbenzènes, les auteurs de ces trois dernières études ont suggéré l'incorporation de dérivés protéiniques par processus de dégradation-recondensation (Tissot et Welte, 1984), dans des structures de type mélanoidine.

Les alkylphénols

La répartition des principaux alkylphénols présents dans les quatre échantillons est montrée en figure I.8. Les alkylphénols présentent une distribution similaire à celle des

alkylbenzènes, bien que leur degré d'alkylation soit moindre (C₁-C₄). Ces composés sont généralement produits lors de la pyrolyse par dégradation thermique des lignines et cutines, molécules résistantes synthétisées par les végétaux terrestres supérieurs (Hatcher and Clifford, 1997). En revanche, les observations en microscopies optique et électronique à transmission ont révélé que les quatre protokérogènes étudiés contiennent moins de 8% de débris ligneux-cellulosiques. Ceci indique une participation terrigène très limitée, en accord avec les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ organique effectuées sur la carotte MD862098, qui montrent des valeurs typiquement marines (autour de -20‰). Par ailleurs, la pyrolyse des cutines et des lignines produit des composés de type catéchol (1-2 benzènediol) et méthoxyphénol (Hatcher and Clifford, 1997). Or, ces molécules ne sont pas présentes dans les pyrolysats.

Ainsi, les alkylphénols dériveraient plutôt de composés de type mélanoidines synthétisés pré- et/ou post-dépôt par mécanisme de dégradation-recondensation (Aycard et al., 2003, Garcette-Lepeck, 2000 ; Zegouagh et al., 1999 ; Peulvé et al., 1996). En outre, les spectres IRTF de la MO isolée de la pente continentale namibienne présentent d'importantes similarités avec ceux des mélanoidines synthétisées artificiellement par Allard et al. (1997) : présence de pics forts entre 3800 et 3000 cm⁻¹, à 1700-1750 cm⁻¹ et absence de pic à 720 cm⁻¹.

Ainsi, la majorité des alkylbenzènes et alkylphénols présents dans la MO isolée serait liée à l'action du mécanisme de dégradation-recondensation.

Les composés organiques soufrés (COS)

Les seuls composés organiques soufrés identifiés par la pyrolyse flash sont des alkylthiophènes à chaînes courtes (C₁₋₄, figure I.9). Ils présentent une distribution similaire à celle mise en évidence par Riboulleau et al. (2000) dans un kérogène de la formation Kashpir (Jurassique supérieur, Russie), et dans deux protokérogènes du bassin de Cariaco (Aycard et al., 2003). La formation de thiophènes faiblement alkylés a été attribuée à la sulfuration des sucres (Sinnighe-Damsté et al., 1998). Les alkylthiophènes ne représentent pas une fraction dominante des protokérogènes étudiés ; l'indice MTP (méthylthiophène / toluène) varie entre 0,09 et 0,49. En revanche, il a été récemment montré que les COS de haut poids moléculaires peuvent être retenus dans la colonne chromatographie gazeuse et/ou détruits lors de la pyrolyse et ne sont, par conséquent, pas détectables (Mongenot et al., 1999 ; Riboulleau et al., 2000). La pyrolyse de kérogènes désulfurés (Réaction de Raney Nickel), originellement riche en soufre, du Kimméridgien d'Orbagnoux produit une distribution des n-alcanes en C₁₂₋₃₁ et notamment des n-alcanes ramifiés à dominance paire (Mongenot et al., 1999). Le même type

de distribution est observé dans les kerogènes désulfurés de la formation Kashpir (Riboulleau et al., 2000). En vertu de ces résultats, les auteurs rejettent la participation des algaenanes comme précurseurs des composés hydrocarbonés, et attribuent la présence des n-alcane à la formation de macromolécules résistantes par création de ponts (poly)soufre intermoléculaires. Les teneurs relativement importantes en composés hydrocarbonés dans les échantillons de la pente namibienne ne peuvent découler d'un apport en algeane compte tenu des contributions très faibles de parois d'algue "préservées selectivement", observées au MET. En revanche, la proportion importante, dans plusieurs protokérogènes étudiés, de MO nanoscopiquement amorphe, similaire au kérogène d'Orbagnoux et de la formation Kashpir, semble indiquer qu'une partie des n-alcane et n-alcène fossilisés sur la pente continentale namibienne pourraient être reliés à des processus de sulfuration intermoléculaire. Les ponts soufrés auraient été détruits lors de la pyrolyse ; le craquage des liaisons C-S et S-S, relativement instables thermiquement, intervenant généralement à des températures avoisinant 400°C, alors que les liaisons C-C sont beaucoup plus résistantes (Sinninghe Damsté et al., 1989 ; Koopmans et al., 1997). Nous n'avons cependant pas procédé à l'isolation/désulfuration des COS, ni à l'étude des énergies d'activation en pyrolyse des quatre protokérogènes namibiens. Ainsi, malgré de fortes présomptions, il nous est difficile de conclure fermement, pour l'instant, sur la participation ou non de ce processus dans la préservation des sédiments organiques de Lüderitz.

Les alkylindènes, alkylindanes, alkyl-naphthalènes

Les naphthalènes et indènes, méthylés ou non, sont les principaux composés de cette fraction (figures I.10, I.11 et I.12). Les naphthalènes, indènes et indanes montrant un degré d'alkylation supérieurs (jusqu'à C₃) sont moins abondants. Ces molécules aromatiques ne constituent jamais une part importante du courant d'ion total, mais sont présentes en quantités suffisamment décelables pour être notées. Par ailleurs, les naphthalènes et indènes contribuent, dans les mêmes proportions et avec la même distribution, aux protokérogènes récents de la pente mauritanienne (Zegouagh et al., 1999), de Méditerranée (Peulvé et al., 1996) et du delta du Danube (Garcette-Lepeck, 2000). L'origine de ces molécules est peu connue.

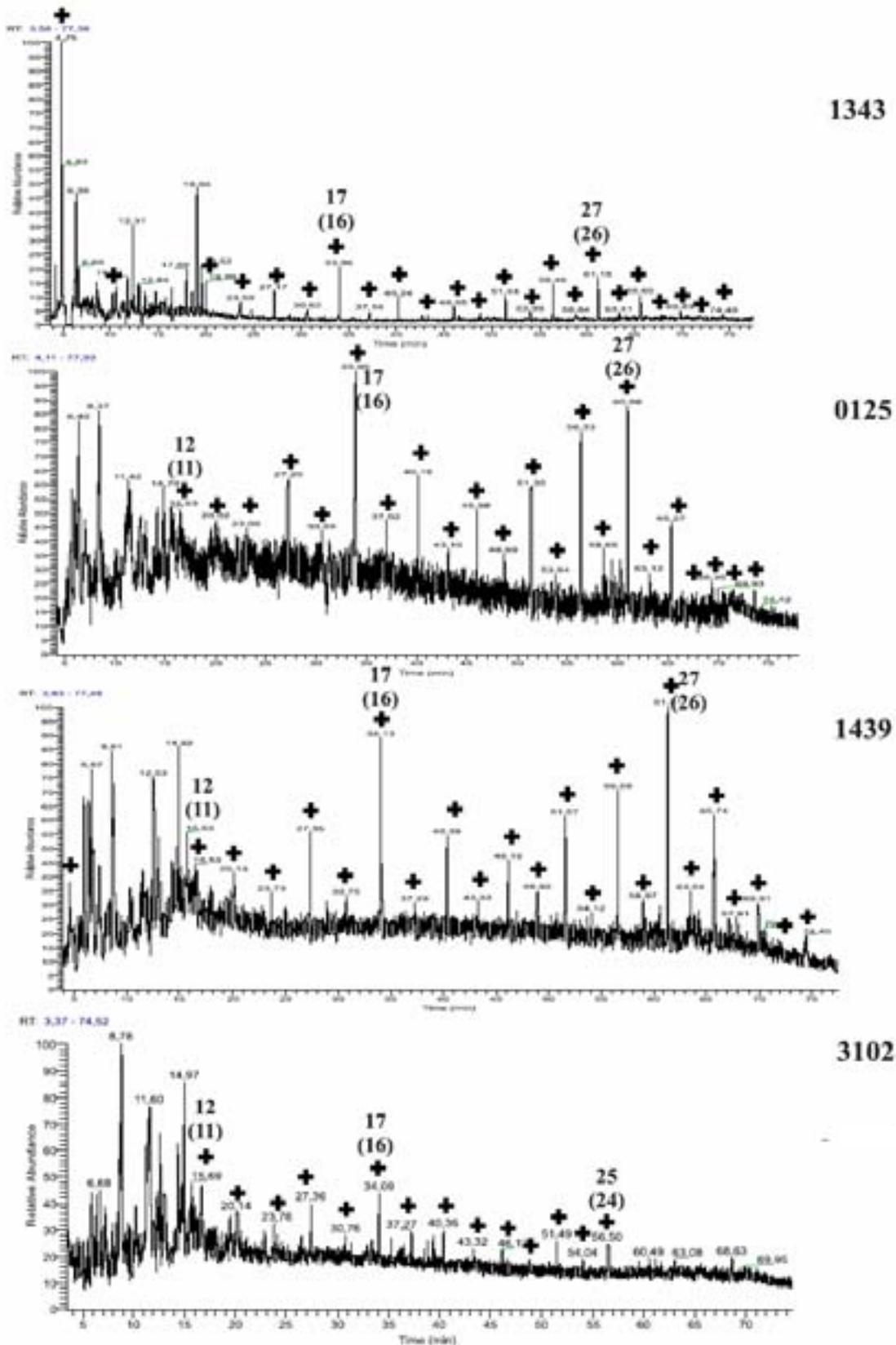


Figure 1.6: Acides gras estérifiés saturés, identifiés sur le chromatogramme grâce aux ions spécifiques $m/z = 73+74$. Les acides gras ont été artificiellement estérifiés par l'ajout de Tétraméthyl Ammonium Hydroxyde (TMAH). Les composés estérifiés en C_n identifiés sur le chromatogramme sont des acides gras naturels en C_{n-1} .

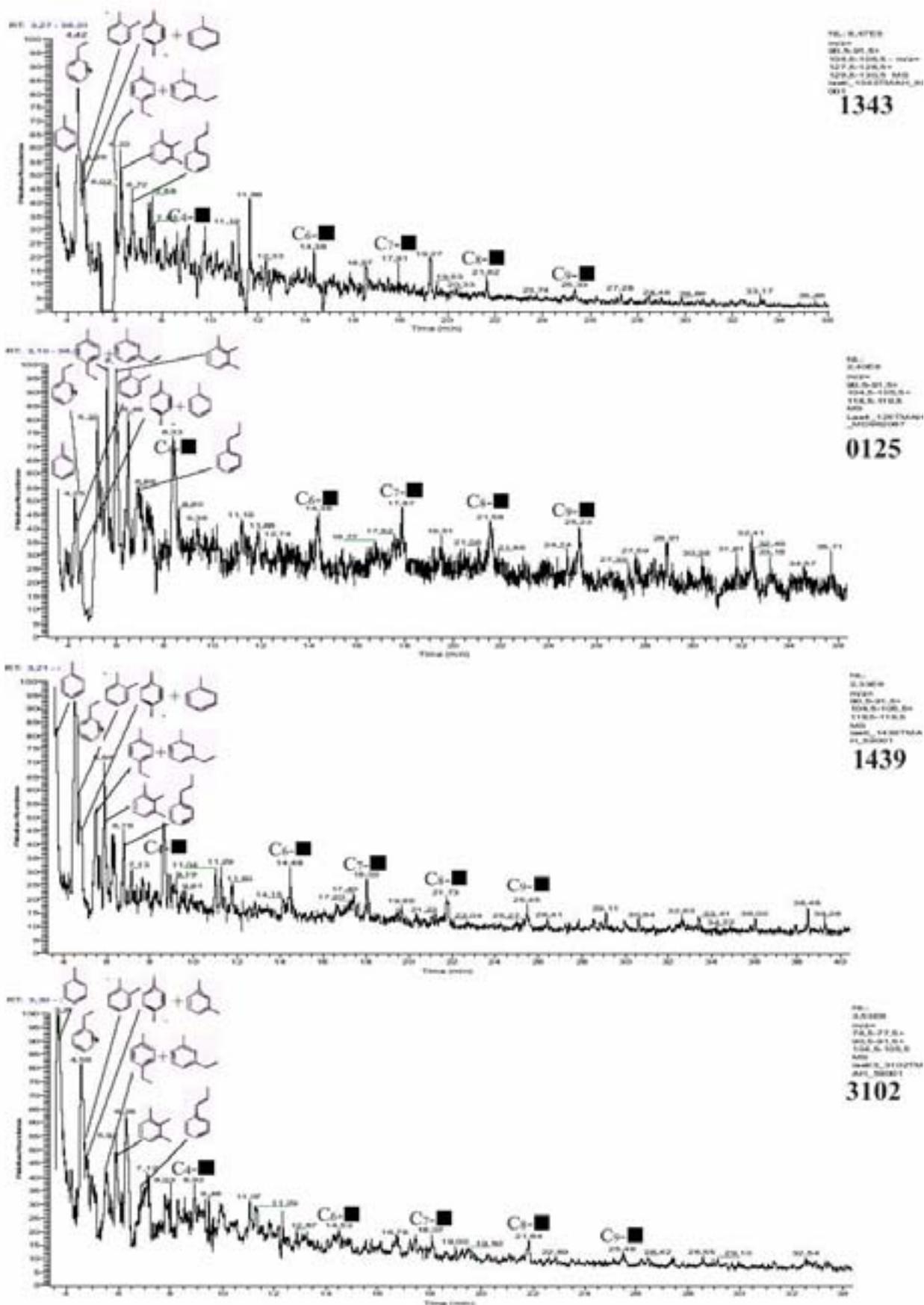


Figure I.7: Alkylbenzènes, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 91+105+119$.

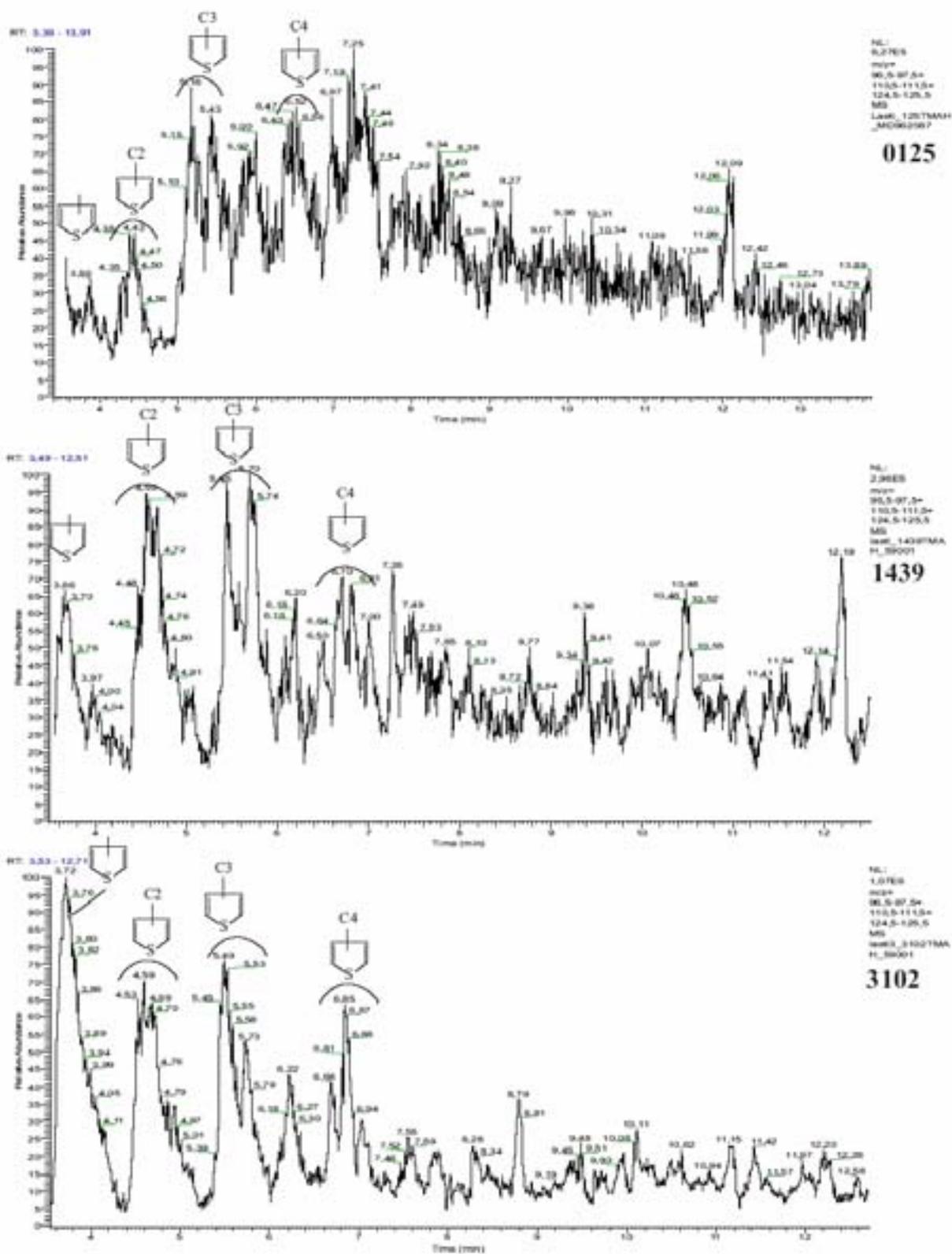


Figure I.9 : Alkylthiophènes, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 97+111+125$.

2.2) Comparaison des quatre protokérogènes

La participation de chaque fraction au kérogène total à été estimée semi-quantitativement en additionnant les intensités de tous les pics détectés dans la fraction considérée (Σn -alcanes, Σn -alcènes, Σ acides gras,...). Cette valeur a été normalisée sur l'intensité maximale du flux d'ion total de chaque pyrolyse, de manière à pouvoir comparer les différents échantillons (tableau 2)

Les contributions des n-alcanes et des n-alcènes linéaires et ramifiés ainsi que les alkylthiophènes augmentent avec la proportion de MO nanoscopiquement amorphe dans les protokérogènes, pour atteindre des maxima dans les protokérogènes 3102 et 1439. Inversement, la quantité d'acides gras est plus importante dans les protokérogènes formés

Echantillon		1343	125	1439	3102
stade isotopique		6.5	1.	6.6	6.6
profondeur d'eau (m)		3660.	1029.	3660.	1029.
MO nanoscopique amorphe		8	39	37	88
Agrégats		80	56	57	9
	Nbre de C	Abondance relative			
n-alcanes	C ₁₂₋₂₉	0,14	0,35	0,47	0,47
n-alcènes	C ₁₂₋₂₇	0,46	0,48	0,79	0,65
somme n-alcanes + n-alcènes	C ₁₂₋₂₉	0,80	1,11	1,74	1,70
acides gras (total)	C ₁₁₋₃₃	0,32	0,45	0,43	0,11
alkylbenzènes	C ₇₋₁₅	0,29	0,54	0,86	0,75
alkylphénols	C ₆₋₁₀	0,23	0,11	0,64	0,37
autres aromatiques	C ₉₋₁₃	0,17	0,25	0,61	0,41
alkylthiophènes	C ₅₋₈	0,00	0,09	0,10	0,36
n-alcanes linéaires/ramifiés		2,05	2,55	2,11	1,52
n-alcènes linéaires/ramifiés		3,48	3,32	3,13	2,37
indice OEP		0,28	0,29	0,32	1,68
acide gras chaînes C _{<20} /C _{>20}		0,98	0,62	0,59	
indice Pristane/Phytane		1,15	0,54	1,23	0,90

Tableau 2 : indices utilisés et répartitions des principales fractions organiques (sans unité)

partiellement d'agrégats organo-argileux (1343, 1439, 0125) et donc, d'une proportion de MO nanoscopiquement amorphe moindre. Ainsi, il semble que la formation de chaînes aliphatiques et lipidiques dans les pyrolysats étudiés procède de deux mécanismes différents ; une origine commune et unique consistant en la préservation sélective d'algaenane peut donc être exclue. Par ailleurs, le rapport entre les n-alcane+n-alcènes linéaires / ramifiés est d'autant plus faible que le kérogène est riche en MO nanoscopiquement amorphe (maximum dans 1343 et minimum dans 3210) et en composés de type thiophène. Or, les ponts sulfures intramoléculaires se mettent en place au niveau des fonctions des molécules organiques (doubles liaisons des n-alcènes, Werne et al., 2000 ; fonctions cétones, Koopmans et al., 1997, acides...). La destruction thermique des liaisons C-S entraîne la formation de radicaux alkyl qui se stabilisent en perdant ou gagnant un atome d'hydrogène, formant des n-alcènes ou des n-alcane d'autant plus ramifiés que les phénomènes de réticulation sont fréquents. Ainsi, il semble qu'une partie importante des n-alcane et n-alcènes identifiés dans les pyrolysats soit liée à des processus de sulfuration intermoléculaire. Le degré de réticulation par le soufre serait d'autant plus important que la sulfuration est intense. En plus des alkylthiophènes produits par sulfuration intramoléculaire des sucres, des COS de haut poids moléculaire pourraient participer à la formation de MO nanoscopiquement amorphe lorsque le flux de carbone organique permet la mise en place de conditions sulfidiques dans les sédiments de la pente namibienne.

La présence d'acides gras saturés et insaturés dans les pyrolysats semble liée aux associations organo-minérales. En effet, le paramètre OEP est d'autant plus faible que la contribution en agrégats dans les protokérogènes est importante. En d'autres termes, les acides gras sont d'autant mieux préservés qu'une proportion importante de la matière organique est associée aux argiles. Cette constatation rejoint les résultats de Salmon et al. (2000) selon lesquels l'élimination, par attaque chimique, de la fraction argileuse d'un kérogène Cénomane aboutit à la dégradation rapide (en quelques mois) des lipides conservés jusque là. Les acides gras étant des molécules négativement chargées, la formation de ponts ioniques entre les argiles et ces composés est un mode d'association facilement envisageable. Ainsi, sur la pente namibienne, la MO liée aux argiles est probablement constituée d'une part importante de lipides protégés très tôt de la dégradation (lors de l'exportation) par association avec des argiles. Les agrégats dominent en bas de pente et dans

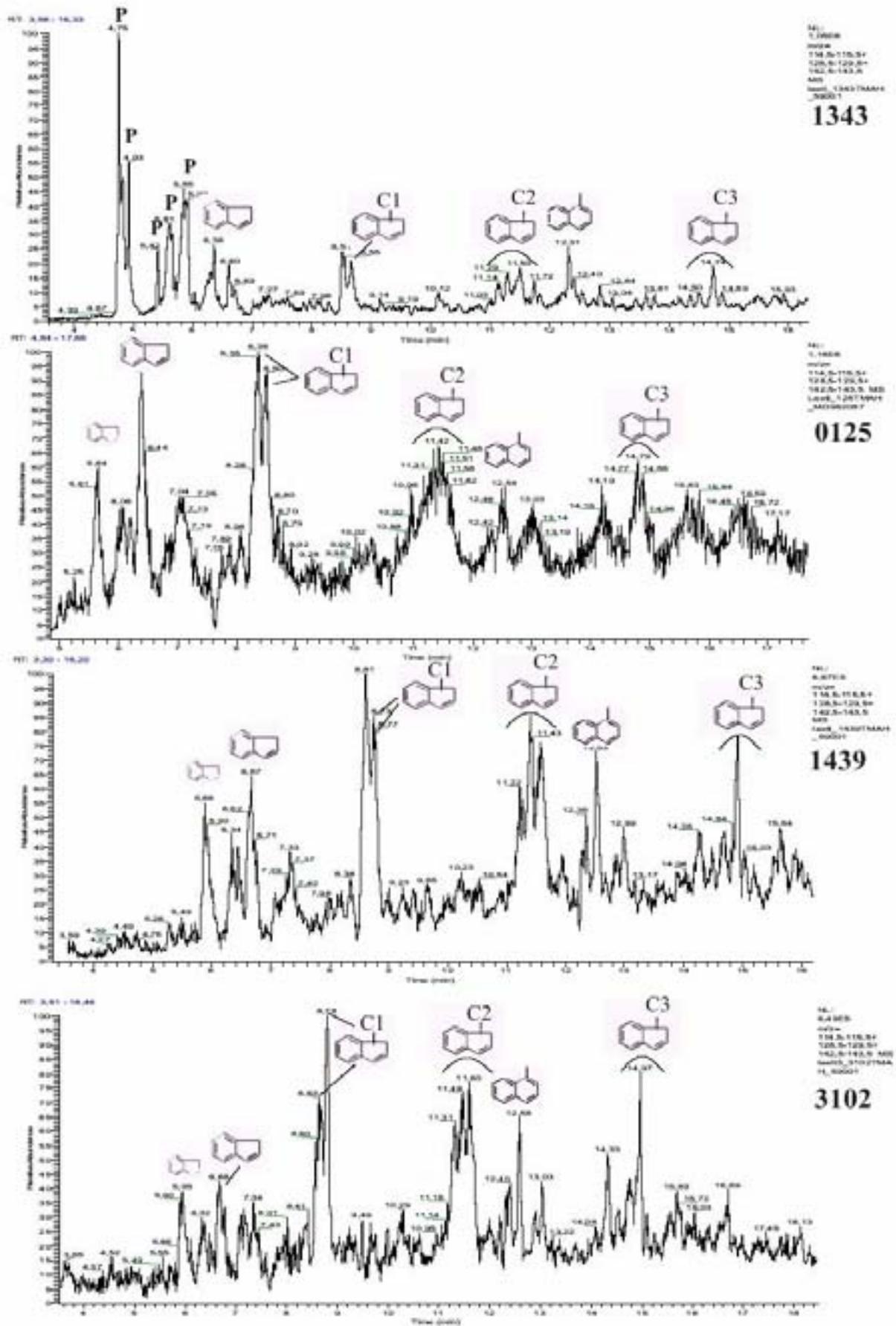


Figure L10 : Alkylindènes, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 115+129+143$.

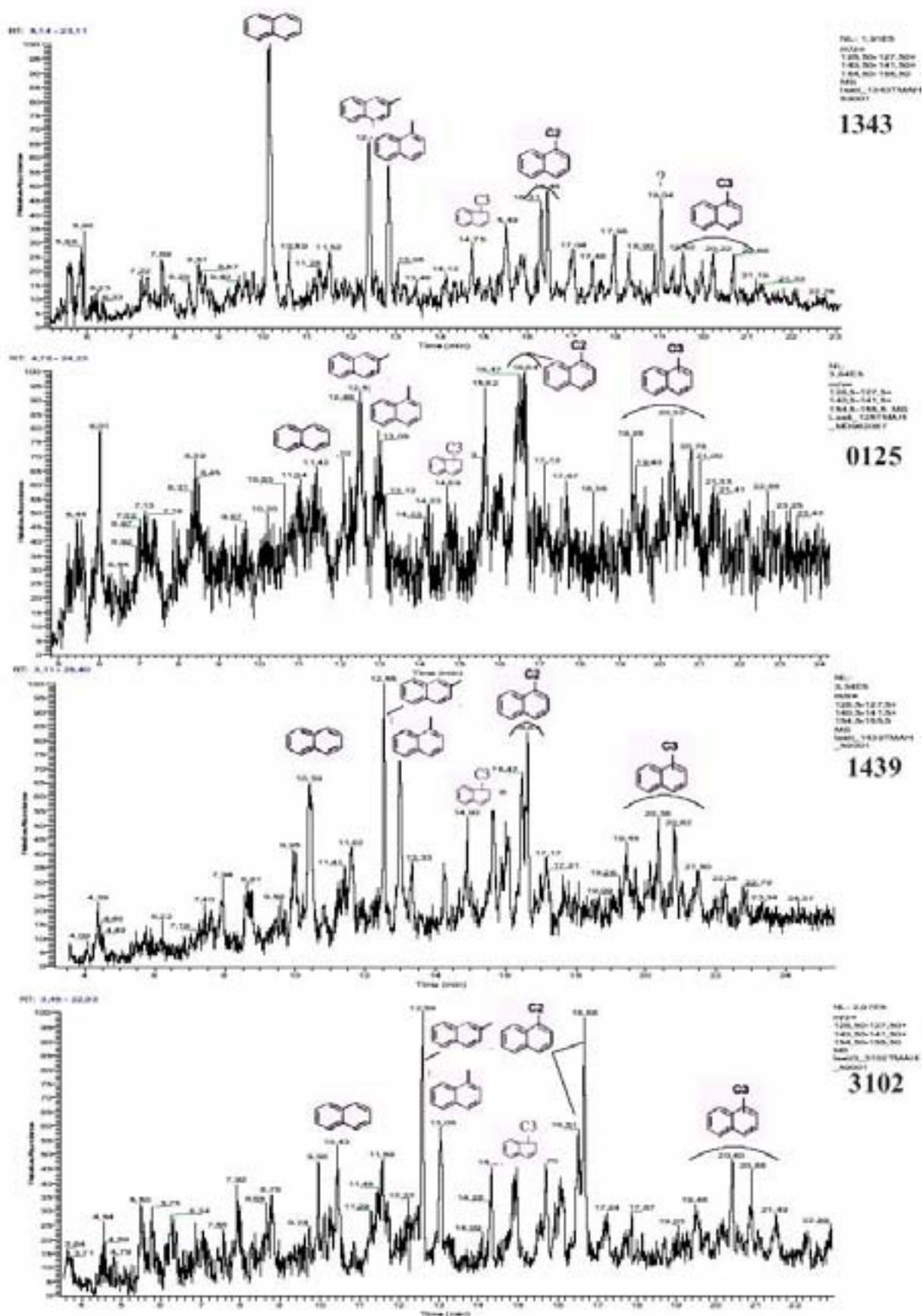


Figure L.11 : Alkyl-naphthalènes, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 1127+141+155$.

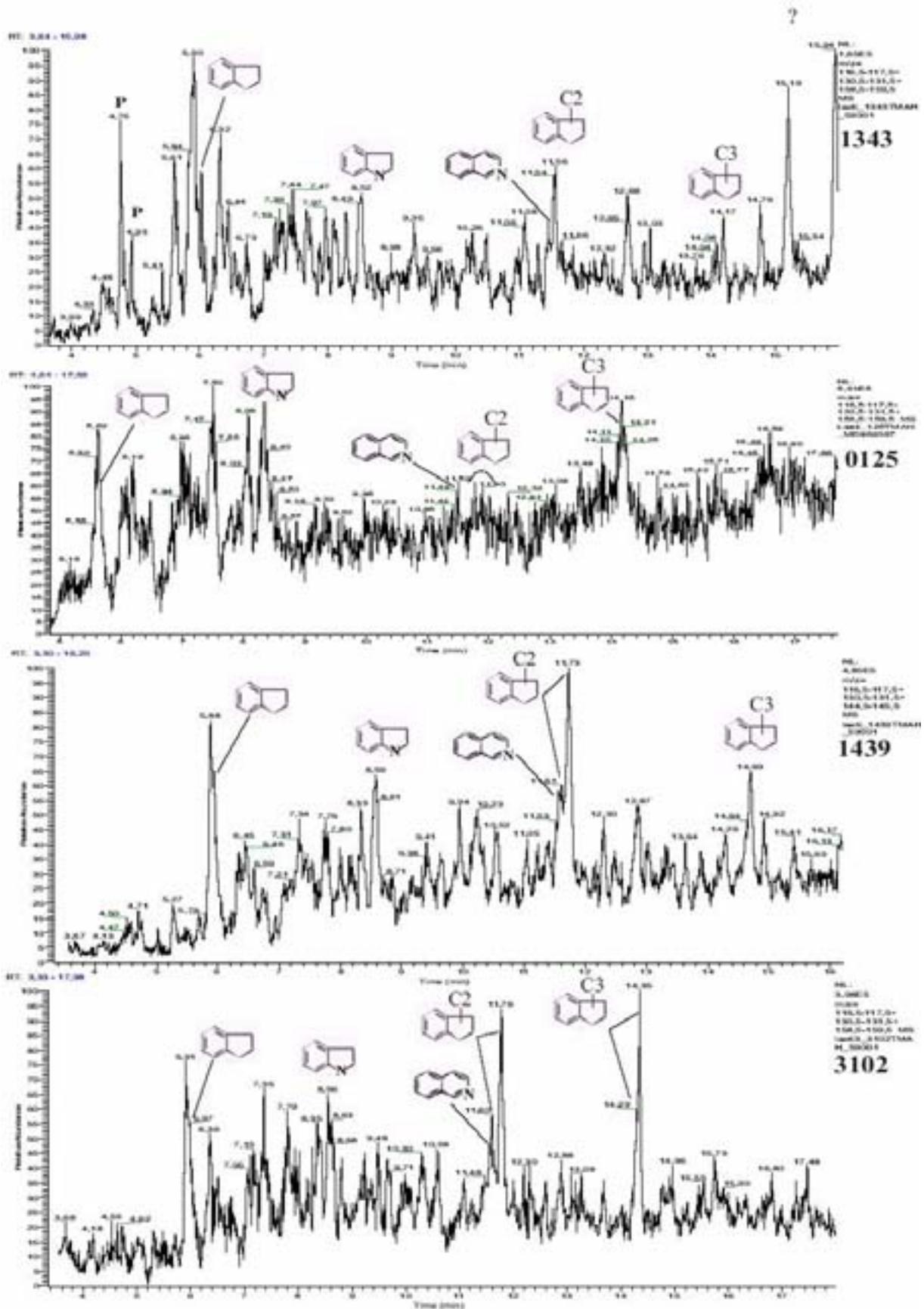


Figure I.12 : Alkylindanes, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 117+131+145$.

les sédiments pauvres en COT, ceci explique que même à grande profondeur et pour des COT inférieurs à 1%, la qualité pétrologène de la MO reste correcte (>200 mgHC/gCorg).

En outre, les alkylbenzènes et phénols (dont nous attribuons la formation en pyrolyse à la dégradation thermique des composés de type mélandoïdine), les alkyl-naphthalènes, indènes et indanes apparaissent dans les quatre protokérogènes. Analysés en spectroscopie infrarouge (figure I.2), ces composés aromatiques faiblement alkylés sont susceptibles de produire un large pic centré sur 1625 cm^{-1} (C=C). Les acides gras, par ailleurs, possèdent une fonction acide carboxylique, qui absorbe le rayonnement infrarouge autour de 1750 cm^{-1} (C=O). Les chaînes $(\text{CH}_2)_n$ sont visibles à 2860 , 2930 et 1455 cm^{-1} . L'indice d'oxygénation (Iox) calculé à partir des spectres Irtf (article 1) reflète l'abondance relative des chaînes alkyls (CH_2 et CH_3) et des fonctions aromatiques et carboxyliques. Ce paramètre traduit donc autant le degré d'aromatisation que le degré d'oxydation de la MO. Ainsi, on peut supposer que les échantillons de MO issus de sédiments pauvres en COT et montrant un Iox élevé, des IO importants et des IH modérés (typiquement 1343), sont plutôt formés de mélandoïdines et acides gras à courtes chaînes, ceux correspondant à des sédiments riches en COT (3102) sont surtout formés de molécules aliphatiques et d'acides gras à longues chaînes. En effet, le protokérogène 1343, caractérisé par la qualité pétrologène la plus faible et l'Iox le plus élevé, montre une distribution d'acide gras plus riche en chaîne carbonées courtes ($<C_{20}$). Cependant, les contributions d'alkylphénols et alkylbenzènes dans cet échantillon sont modérées et inférieures à celles des autres protokérogènes. En revanche, on sait (A. Riboulleau, pers. comm.) qu'un kérogène contenant essentiellement des mélandoïdines et des n-alcanes produira essentiellement des composés aliphatiques en pyrolyse car les mélandoïdines fournissent essentiellement des produits polaires qui éluent mal dans la colonne.

Les résultats des pyrolyses couplées CG-SM mettent en lumière la nature et la structure moléculaire de la MO accumulée sur la pente continentale namibienne. Nous sommes à présent en mesure de préciser les mécanismes qui, pendant le transport et la diagenèse précoce, ont accompagné et probablement favorisé la préservation de MO. Les spécificités moléculaires de la MO "prise en charge" ou/et transformée par ces processus ont également été caractérisées. La sulfuration naturelle inter et intramoléculaire, la protection par association organo-argileuse et la dégradation-recondensation sont les trois principaux processus agissant dans la zone d'étude. La préservation sélective d'ultralamines est également constatée et explique potentiellement l'abondance modérée des n-alcanes et n-

alcènes dans le protokérogène 1343. Ainsi, les quatre « modes de préservation » connus à ce jour sont observés sur la pente continentale namibienne.

Les quatre échantillons étudiés ont été choisis selon les teneurs en COT du sédiment (considérées représentatives des “paléoflux” de MO) et leur localisation physiographique. De ce fait, ils sont représentatifs de quatre situations sédimentologiques particulières :

Le protokérogène 3102 est formé à 1000 m de profondeur d'eau, pendant une période glaciaire caractérisée par l'exportation importante de carbone organique vers la pente (article 1). L'abondance de MO labile parvenant à l'interface sédimentaire est propice à l'établissement rapide de conditions sulfato-réductrices dans le sédiment et à la formation de complexes soufrés à partir de lipides et autres composés fortement aliphatiques et de thiophènes. Des phénomènes de recondensation participent modérément à la formation de MO résistante. Des agrégats organo-argileux parviennent également à l'interface eau-sédiment mais sont fortement dilués par les autres types de MO résistantes. La qualité de la MO préservée dans ces conditions est bonne, l'Iox et l'IO sont faibles.

Le protokérogène 0125 s'est déposé pendant l'Holocène inférieur, lorsque l'exportation de MO sur la pente supérieure était limitée. Une part importante du Corg (consistant entre autre en des acides gras à longues chaînes) qui alimente le haut de pente est lié à la fraction minérale. La quantité de MO labile atteignant la surface du sédiment reste favorable à la mise en place de la sulfato-réduction et une partie des molécules fonctionnalisées est “prise en charge” par la sulfuration naturelle. La recondensation produit des composés de type mélanoïdine, aromatiques et oxygénés, mais la MO préservée est plutôt aliphatique (acides gras, paraffines et n-alcènes) grâce aux deux autres modes de préservation.

La qualité pétrologène de la MO reste importante et stable (Iox faibles et constants) en haut de pente, malgré les variations des contributions relatives de la MO nanoscopiquement amorphe et des agrégats (article 1).

Le protokérogène 1439 est contemporain de l'échantillon 3102 (glaciaire) et s'est formé en bas de pente. Le flux de MO labile, probablement moins important en bas de pente qu'en haut de pente limite la sulfuration naturelle. La MO qui parvient à l'interface est pour une grande part associée aux minéraux. Les phénols et benzènes identifiés dans ce protokérogène indiquent que des phénomènes de recondensation ont également participé à la fossilisation de la MO. Les lipides liés à la fraction argileuse et, dans une moindre mesure, sulfurés

contribuent néanmoins au maintien de la bonne qualité pétrologène de la MO, même à 3600 m de profondeur.

Le protokérogène 1343 s'est déposé en bas de pente en condition de faible flux organique. La sulfuration est négligeable du fait du faible apport de MO labile. La MO qui a échappé à la respiration dans la colonne d'eau et parvient au sédiment est en grande partie associée aux argiles. Quelques parois d'algues atteignent le sédiment. La MO labile libre (non associée aux minéraux) est préservée sous forme de mélanoidines par voie de recondensation. La qualité de la MO préservée est modérée. Les IO et Iox sont forts et traduisent la proportion notable de fonction oxygénées et de composés aromatiques dans la MO totale.

2.3) Comparaison avec d'autres sédiments organiques récents et une formation ancienne (le Kimméridgien du Yorkshire)

Les organismes producteurs phytoplanctoniques qui se développent en surface des upwellings péruviens, sud et nord ouest africains sont comparables : les coccolithes et diatomées dominent les assemblages (Martinez et al., 1996 ; Giraudeau, 1994 ; Schrader et Sorknes, 1991). Par ailleurs, les apports terrigènes sont faibles. Ainsi, les MO exportées vers les fonds marins sont de même nature pour les trois systèmes. Actuellement, les upwellings sud africains et sud américains sont les plus productifs au monde, suivis par l'upwelling mauritanien (Carr et al., 2002).

Les protokérogènes provenant de la pente continentale mauritanienne consistent principalement en molécules fortement aromatisées ; leur formation est attribuée au mécanisme de dégradation-recondensation (Zegouagh et al., 1999). Les COS semblent absents de ces sédiments. La présence d'agrégats organo-argileux a également été observée (Lallier-Vergès, comm. pers.). La MO isolée de la marge péruvienne, étudiée par Eglinton (1994) puis Lückge et al. (1996), est quant à elle formée d'une proportion importante de composés soufrés, dérivés de processus de sulfuration naturelle. La même constatation a été faite dans les sédiments de la pente continentale namibienne supérieure (1000 m) et inférieure (3600 m) en périodes glaciaires (ce travail).

Deux conditions sont préalables à la formation de composés soufrés : l'occurrence de sulfato-réduction dans le sédiment et la limitation en Fe réduit capable de réagir avec l'H₂S formé. Les environnements anoxiques tels que la Mer Noire et le bassin de Cariaco, pour

lesquels les concentrations en soufre inorganique réduit sont très importantes dans les eaux de fond, présentent des conditions favorables à la sulfuration des composés organiques fonctionnalisés (Wakeham, 1990 ; Werne et al., 2000 ; 2003). A priori, les zones d'oxygène minimum (OMZ) sont également propices à la sulfuration.

Les protokérogènes sulfurés de la marge péruvienne ont pour la plupart été prélevés sur le plateau où le flux de MO métabolisable est important, où une OMZ se développe et où les apports en fer réduit sont relativement faibles. En revanche, Aycard et al. (2003) ont récemment montré que la sulfuration contribue faiblement à la préservation de MO dans le bassin de Cariaco, malgré les conditions anoxiques dans la colonne d'eau et les faibles apports en fer. Ces conditions a priori favorables à la sulfuration de la MO, ne sont pas réunies sur la pente continentale mauritanienne (Zegouagh, 1999), et la MO préservée est principalement issue de phénomènes de recondensation. Bien que les quatre protokérogènes de la marge namibienne proviennent de profondeurs d'eau comparables ou supérieures aux protokérogènes mauritaniens et que les eaux baignant la pente continentale sont bien oxygénées à ces profondeurs, une partie importante de la MO est sulfurée, même en bas de pente pendant les périodes glaciaires.

Ainsi, il ne semble pas que l'anoxie permanente prévalant dans la colonne d'eau du bassin de Cariaco et au large du Pérou soit la condition nécessaire aux réactions de sulfuration, puisque celles-ci sont également actives en milieu profond non anoxique. Il a par ailleurs été démontré (Aycard et al., 2003) que l'incorporation de soufre dans les molécules organiques est relativement long et a principalement lieu dans le sédiment : la quantité de composés soufrés tend à augmenter avec la profondeur sous l'interface sédimentaire alors que la formation de mélanoidines (produit de recondensation) semble intervenir précocement. Nous proposons que le flux de MO labile atteignant le sédiment contrôle (1) l'instauration de conditions sulfidiques dans le sédiment (lorsque celles-ci ne sont pas déjà établies) par l'intermédiaire de la consommation des autres oxydants, et (2) le taux d'enfouissement de MO disponible pour l'incorporation de S inter- et intramoléculaire pendant la diagenèse; ce dernier paramètre étant, selon notre hypothèse, déterminant.

Les argiles du Kimmeridgien de Grande Bretagne représentent l'équivalent latéral immature des roches mères de pétrole de Mer du Nord. Les teneurs en COT de cette formation sont caractérisées par des cyclicités variables (les plus rapides étant de l'ordre de 30 kans) en partie induites par les changements climatiques (Desprairies et al., 1995) à travers la productivité. Les études portant sur les mécanismes de production et de fossilisation de la MO

ont montré que (1) les variations de productivité de surface, en réponse au climat, sont à l'origine des microcycles, c'est à dire, des variations cycliques d'accumulation de MO (Bertrand et Lallier-Vergès, 1993 ; Lallier-Vergès et al., 1995 ; Disnar et Ramanampisoa, 1995), (2) la qualité pétrolière de la MO préservée est d'autant plus importante que le flux de Corg est intense, (3) la sulfuration des lipides est le mode de fossilisation dominant pendant les périodes de flux élevé, la préservation sélective de parois d'algues assurant l'accumulation d'une quantité modérée de MO d'assez bonne qualité pétrolière pendant les périodes de productivité faible (Gelin et al., 1995 ; Boussafir et al., 1996). Les concentrations en COT de cette formation varient entre 2 et 20% en moyenne (quelques rares pics à 30%, Boussafir et al., 1996), les IH fluctuent entre 200 et 800 mg.gCOT⁻¹, les meilleures qualités pétrolières correspondant aux maxima de COT (et de sulfuration). Sur la pente continentale namibienne, les COT sont à peine inférieurs à ceux du Kimmeridgien du Yorkshire (de 0,5 et 17 %) et la qualité pétrolière de la MO est en moyenne sensiblement plus faible (IH entre 200 et 500 mg.g⁻¹). La MO du Kimmeridgien et celle préservée dans les sédiments quaternaires de la pente namibienne se sont déposées dans des environnements très différents : un bassin anoxique peu profond dans le premier cas, en milieu océanique profond et bien ventilé dans le second. Cependant, la quantité, la qualité et la nature (plus ou moins sulfurée) de la MO sont relativement comparables et semblent en premier lieu contrôlées par les flux organiques.

Chapitre 3. Conclusions

La MO déposée sur la pente continentale namibienne avait jusqu'à présent fait l'objet de relativement peu d'études. Adam et al. (2000) montrent des évidences de sulfuration lors de la diagenèse précoce dans un échantillon relativement récent prélevé au large de Walvis Bay. Les autres travaux portent plutôt sur les sédiments du plateau (Repeta et al., 1992 ; Morse et al., 1992, par exemple). Notre étude est donc la première à offrir une description de la MO de la pente continentale namibienne sur de grands intervalles de temps (plus de 200 kans) et de profondeur (1000 et 3600 m).

En premier lieu, la qualité pétrologène de la MO a été estimée avec une résolution de l'ordre du millier d'années. La mise en évidence de la bonne qualité pétrologène de la MO, même à grande profondeur, et de sa relative constance en dépit des variations de TOC, a motivé une approche progressive destinée (1) à connaître la composition et la structure fine de la MO et (2) à contraindre les mécanismes et facteurs forçants impliqués dans sa conservation. Les utilisations successives de techniques de plus en plus "fines" (microscopie optique, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à transmission, diffraction électronique et pyrolyse "on line") sur des échantillons sélectionnés, a montré que la MO apparaît principalement sous deux formes (agrégée et amorphe) découlant de mécanismes de préservation différents (association organo-minérale pour la première, préservation sélective, dégradation-recondensation et sulfuration naturelle pour la seconde)

Les comparaisons des composition et structure de la MO provenant de deux sites de dépôt, localisés à des profondeurs d'eau et à des distances de la côte différentes, ont permis d'apporter une interprétation mécanistique aux résultats. : les processus accompagnant la préservation de la MO agissent à différentes étapes de la sédimentation. Par ailleurs, les flux de MO parvenant au sédiment déterminent amplement la composition et la qualité de la MO fossilisée. Plus ces flux sont importants, plus la MO préservée sera abondante et meilleure sera sa qualité pétrologène au niveau des sites profonds. La deuxième partie de cet ouvrage sera par conséquent consacrée à la recherche des causes de la variabilité de la production de MO et de son exportation depuis la zone photique.

Les upwellings sud africains sont très productifs, et ce, depuis 3 millions d'années (Hay et Brock, 1992). L'initiation des glaciations à la fin du Pliocène et l'intensification du courant du Benguela au Quaternaire ont permis la mise en place de dépôts riches en carbone

organique sur une épaisseur importante et, probablement, une large échelle spatiale, comme tendent à le montrer les TOC importants mesurés à l'échelle du bassin. La bonne qualité pétrolière (compte tenu des profondeurs d'eau considérées) des dépôts carbonés au large de Lüderitz, fait de ces bassins de bons analogues de roche mère pétrolière. Les résultats de notre étude vont à l'encontre de l'idée selon laquelle une quantité importante de MO à grande profondeur est forcément apportée par des transports gravitaires et/ou "préservée" grâce à l'anoxie.

DEUXIEME PARTIE
VARIATIONS CLIMATIQUES ET PRODUCTIVITE DU SYSTEME D'UPWELLINGS DU
BENGUELA

DEUXIEME PARTIE

Chapitre 1. L'upwelling sud africain actuel

1.1) Environnement hydrographique et implications dans la circulation océanique générale

Circulation régionale

L'océan Sud Atlantique constitue un compartiment clef de la circulation océanique mondiale vis à vis des échanges interhémisphériques de chaleur : l'Atlantique tend à gagner de la chaleur depuis l'atmosphère entre 40°S et l'équateur puis à la redistribuer vers l'atmosphère dans l'hémisphère nord (Ganachaud et Wunch, 2003). Par ailleurs, la région sud africaine est une voie d'échanges thermo-halins entre les océans Indien et Atlantique.

La circulation des masses d'eau dans le bassin s'effectue selon deux directions opposées (nord et sud) et implique des échanges interhémisphériques d'eau, de chaleur, de sel et d'oxygène. Les masses d'eau "supérieures" (<1200m) alimentent la dérive Nord Atlantique en formant une "boucle de retour" thermohaline, alors que l'eau profonde Nord Atlantique (NADW, 1200-4000 m) progresse vers le sud, apportant de l'oxygène à l'océan Indien profond puis le Pacifique (figure 3 de l'introduction). Les eaux les plus profondes (>4000m) émanant de l'Antarctique impliquent quand à elles un transport net, quoique réduit, d'eau froide vers l'hémisphère nord (Peterson et Stramma, 1991 ; Stramma et Schott, 1999).

Les masses d'eau supérieures, divisées en différents courants et gyres (figure II.1), se composent des eaux de surfaces, des eaux Centrales Sud Atlantiques (SACW, 100-600 m) et des eaux Intermédiaires Antarctiques (AAIW, 600-1200 m, figures II.2 et II.3). La SACW est en fait formée de deux masses d'eaux d'origines et de caractéristiques thermohalines différentes. La masse d'eau la moins dense provient de la partie ouest de l'Atlantique Sud et circule à travers la gyre subtropicale où elle s'appauvrit en oxygène ; la plus dense, la ESACW, dérive des eaux de surface subantarctiques, plonge au niveau du front subtropical et s'écoule vers le nord-ouest avec le courant du Benguela puis le courant Sud Equatorial (SEC). Les eaux apportées en surface par l'upwelling au niveau de la côte namibienne proviennent de la ESACW (Lutjeharms et Valentine, 1987). L'AAIW représente une fraction importante du transport thermohalin vers l'Atlantique Nord, destinée ultérieurement à la formation de NADW. De récentes études ont tenté de déterminer la provenance des eaux intermédiaires circulant à proximité du sous-continent Sud-Ouest Africain (You et al., 2003) et de quantifier

les échanges diapycnaux (c'est à dire, au niveau des frontières entre les masses d'eau) de masse, de chaleur et de sel entre l'AAIW et le courant du Benguela (You, 1999). Dans la zone étudiée, l'AAIW provient principalement de la partie Ouest Atlantique et Pacifique de l'Antarctique, via le passage de Drake (80%) et dans une moindre mesure, de l'Océan Sud Indien (12%). Les eaux intermédiaires, au cours de leur advection vers le nord ouest, gagnent de la chaleur et du sel depuis les eaux centrales par le biais de phénomènes d'advection, de diffusion et de downwelling ("salt-fingering"). Devenant moins dense, l'AAIW remonte lentement dans la partie équatoriale de son trajet et alimente la dérive Nord Atlantique en « infusant », par des phénomènes d'upwelling diapycnal, le courant Sud Equatorial (SEC). Au début de son parcours, en revanche, l'AAIW échange peu avec les eaux centrales et ne nourrit que modestement le courant superficiel du Benguela (You, 1999) et donc les upwellings sud-ouest africains.

Le courant du Benguela

Le courant du Benguela tient une place centrale dans la circulation thermohaline. C'est un courant de 13 Sv (You et al., 2003), relativement froid et riche en nutriments qui progresse lentement vers le Nord, puis le Nord-ouest, depuis la bordure Sud-ouest du continent africain. A partir de 30°S, il se partage en deux branches : l'une, mineure, longe la côte sud africaine, l'autre se dirige vers le Nord-ouest et rejoint le SEC (figure II.1). Richardson et Garzoli (2002) mettent en évidence une dynamique interne complexe et décrivent le courant du Benguela comme une association de différents eddies plutôt que comme une large veine d'eau uniforme. D'un point de vue hydrographique, le courant du Benguela a en effet une origine complexe, puisqu'il résulte du mélange des eaux Subtropicales Sud Atlantiques et Indiennes, des eaux Tropicales Atlantiques, salées et pauvres en oxygène et des eaux Subantarctiques, plus douces et froides (Gordon et al., 1992). Les eaux Sud Indiennes sont principalement apportées à l'Atlantique Sud par des "tourbillons" (eddies ou Agulhas rings) chauds et salés, à une fréquence de 5 ou 6 intrusions par an. Ces eddies impliquent la tranche d'eau sur une profondeur de plus de 1000 m (Lutjeharms et Cooper, 1996; Lutjeharms et Fillis, 2003). Le flux sortant d'eau indienne est compensé par l'injection d'eau intermédiaire et profonde Atlantique dans l'océan Sud Indien (Gordon et al., 1992). Dans la mesure où les eaux chaudes et salées provenant de l'océan Indien sont destinées à franchir l'équateur et participer, finalement, à la formation d'eau profonde Atlantique, cet échange interocéanique est susceptible d'avoir un impact sur le climat à l'échelle globale.

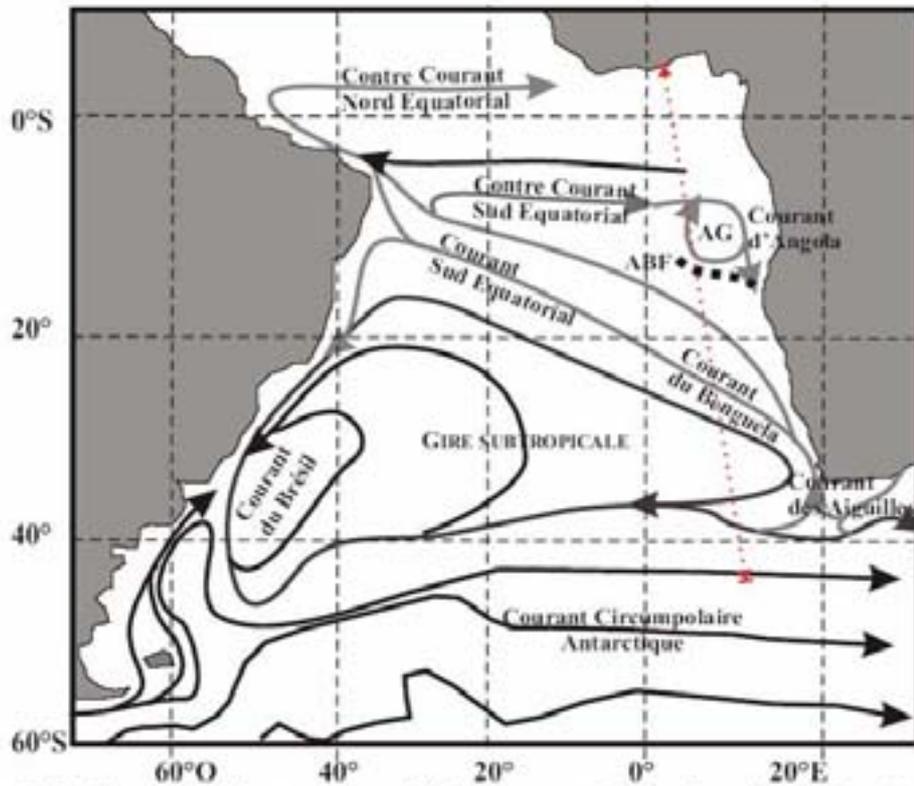


Figure II.1 : Circulation des eaux intermédiaires et superficielles dans l'Atlantique Sud (modifiée d'après Berger et Wefer, 1996). ABF = Front Angola-Benguela, AG = Gire Angolaise

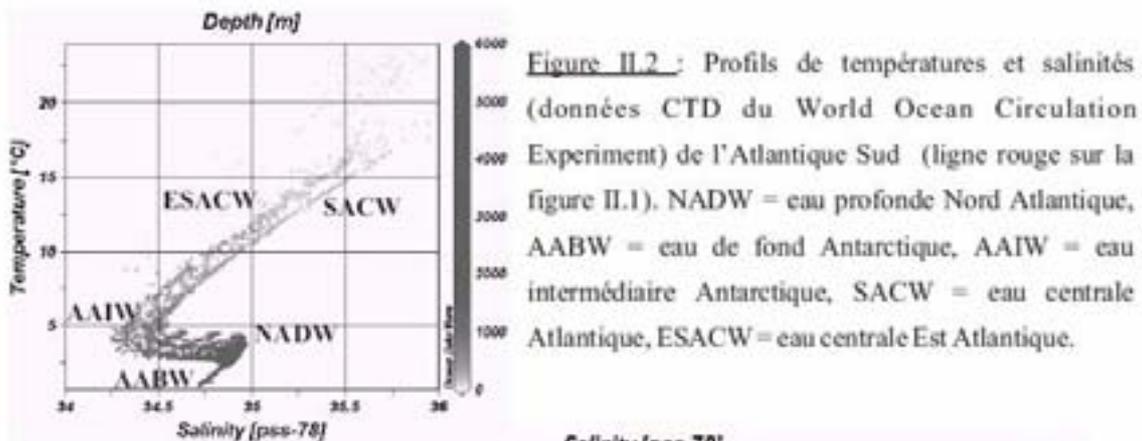


Figure II.2 : Profils de températures et salinités (données CTD du World Ocean Circulation Experiment) de l'Atlantique Sud (ligne rouge sur la figure II.1). NADW = eau profonde Nord Atlantique, AABW = eau de fond Antarctique, AAIW = eau intermédiaire Antarctique, SACW = eau centrale Atlantique, ESACW = eau centrale Est Atlantique.

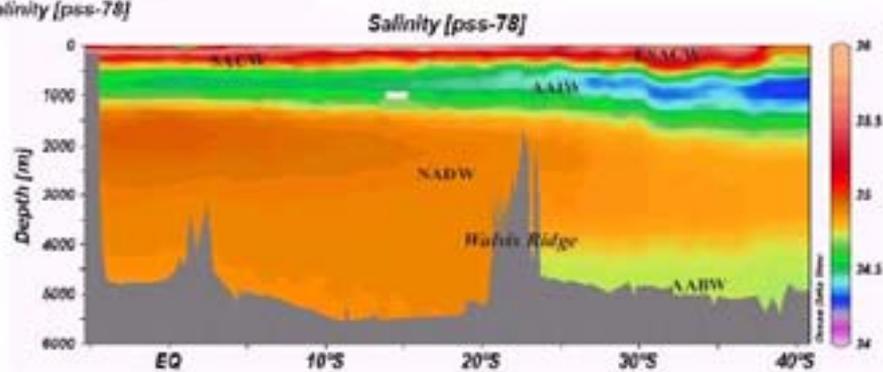


Figure II.3 : Salinité des masses d'eau Sud Atlantiques le long du profil matérialisé en rouge sur la figure II.1.

Figure II.7 : Position des fronts de l'upwelling (modifié d'après Lutjeharms & Stockton, 1987) et itinéraires suivis par les bouées retraçant les courants de surfaces pendant une période d'activité (modifié d'après Gründlingh, 1999).

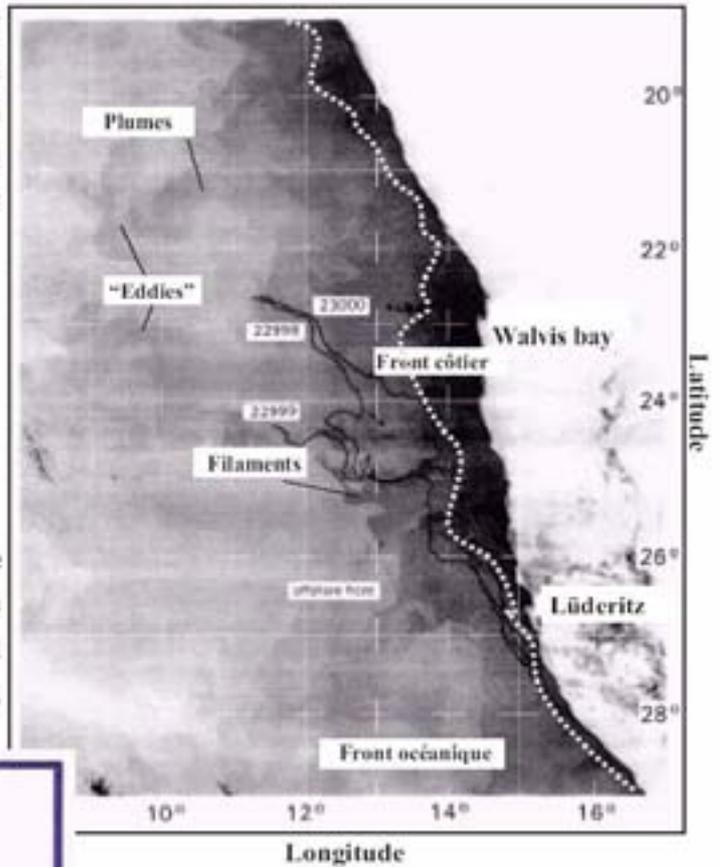


Figure II.4 : Températures de surface (pas de l'échelle de couleur = 1°C) et les trajets des bouées (en rouge) déployées entre juin et août 1999 (modifié d'après Largier & Boyd, 2001).

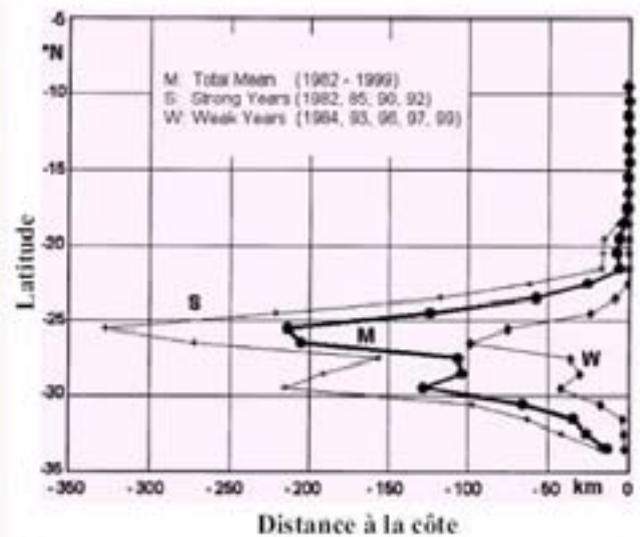
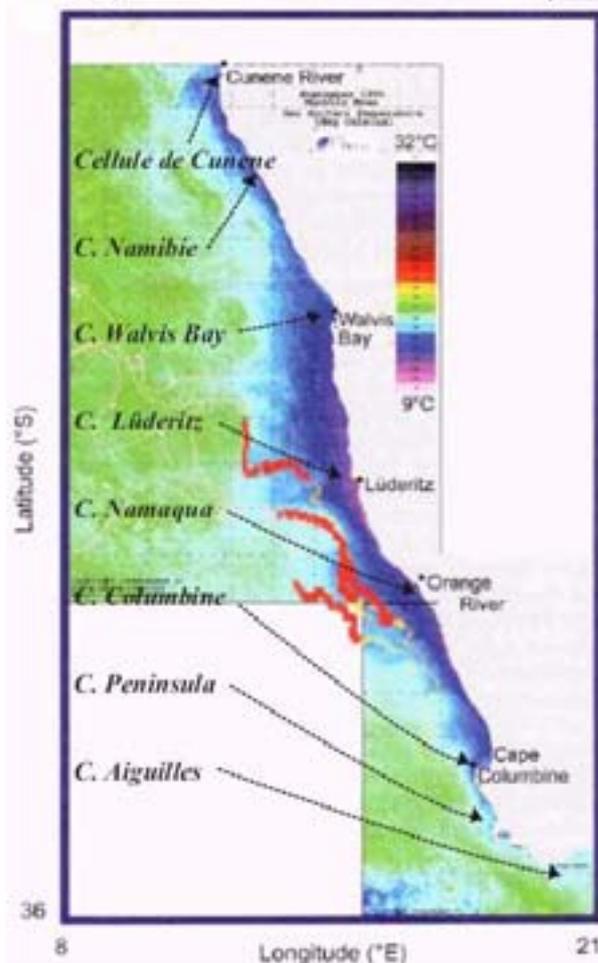


Figure II.5 : Extension "cross-shore" du domaine d'upwelling intense (températures de surface < 13°C) en fonction de la latitude. L'extension de l'upwelling, faible (w), moyenne (m) et forte (s) varie selon les années d'observation (d'après Hagen et al., 2001).

Une zone de front constitue la limite nord du courant côtier du Benguela (BCC) et du domaine d'upwellings sud africain. Cette limite oscille saisonnièrement entre 15 et 17°S selon la position de la zone de convergence intertropicale (ITCZ) et sépare les eaux chaudes de la gyre angolaise des eaux froides du Benguela (Hart et Currie, 1960; Shannon et al., 1987). L'affaiblissement estival (novembre - février) des alizés dans la zone nord (17°S), en relation avec le déplacement vers le sud de l'ITCZ, permet la migration du front Angola-Benguela (ABF) et la pénétration d'eau tropicale chaude et salée dans le domaine d'upwelling du Benguela (Boyd et al., 1987 ; Chapman et Shannon, 1987).

1.2).Caractéristiques physiques des upwellings sud africains

Le système du Courant du Benguela est constitué d'une série de cellules d'upwelling s'échelonnant sur plus de 2500 km du nord au sud, depuis la marge angolaise jusqu'à Cape Town en Afrique du Sud. Traditionnellement (Shannon et Nelson, 1996), les cellules sont classées en trois sous-systèmes selon la saisonnalité de leur fonctionnement et les caractéristiques chimiques des masses d'eau superficielles environnantes (Dingle et al, 1996). Le système sud est composé des cellules de Cunene et de Namibie, le système central, des cellules de Walvis Bay et Lüderitz et le système nord, des cellules de Namaqua, Columbine, Peninsula et des Aiguilles (conformément à la nomenclature utilisée par Lutjeharms et Meeuwis, 1987, figure II.4)

Le vent

Les vents, nous l'avons énoncé dans l'introduction, exercent un rôle moteur dans la formation des upwellings. Leur force et leur orientation, par rapport à la direction du courant côtier, déterminent l'efficacité du stress (force de frottement) qui va déplacer les eaux de surface vers le large. Les modifications interannuelles des caractéristiques des champs de vent ont été reconnues comme l'une des causes des variations de l'intensité des upwellings côtiers sud africains (Walker, 1987 ; Hagen et al., 2001). Les observations montrent qu'une intensification des alizés, vents de la basse atmosphère orientés vers le Sud-Sud-Est, s'accompagne généralement d'une diminution manifeste des températures de surface près de la côte. Les alizés sont donc les principaux initiateurs de l'upwelling (Lutjeharms et Meeuwis, 1987).

Les champs de vents, à l'échelle régionale, sont générés par la conjonction d'une zone de haute pression atmosphérique au dessus de l'Atlantique Sud et de l'anticyclone sud africain. (Shannon, 1985). Les alizés émanent de la bordure est de l'anticyclone Sud Atlantique et soufflent parallèlement au rivage, canalisés par les reliefs (Grand Escarpement) bordant la côte ouest du sous-continent. Le centre de la haute pression Sud Atlantique migre saisonnièrement vers le nord et le large en hiver (26°S , 10°W), depuis une position sud et côtière en été (30°S , 5°W) (Van Loon, 1972). Ces variations atmosphériques saisonnières ont des répercussions sur la distribution spatio-temporelle des températures de surface à la côte, en d'autres termes, sur l'activité des cellules d'upwellings sud africains : les cellules sud sont plus actives pendant l'été/automne austral, les cellules nord, pendant l'hiver/printemps (Lutjeharms et Meeuwis, 1987). La cellule de Lüderitz occupe une position centrale et est continuellement active (Shannon et Nelson, 1996).

Les mesures de vitesse de vent, effectuées par Gründlingh (1999) en 1994/5, indiquent une célérité moyenne de $7,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ au maximum) dans la région de Lüderitz et $5,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ en face de la ride de Walvis, soient des valeurs supérieures à celles requises pour l'initiation d'un upwelling. Giraudeau et al. (2000) mentionnent des vitesses de vent comprises entre 5 et $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, en accord avec Gründlingh. Des célérités de plus de $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sont communément observées. La vitesse des vents augmente depuis la côte vers le large et atteint un maximum à une distance de 200/300 km de la côte (Shannon, 1985), à l'aplomb de la rupture de pente (Summerhayes et al., 1995). Les différentes cellules d'upwelling se mettent en place dans les zones côtières où le stress éolien est maximum et à la faveur d'un changement d'orientation de la côte et/ou des reliefs continentaux (Lutjeharms and Meeuwis, 1987 ; Shannon et Nelson, 1996). Sur l'ensemble du système d'upwellings, les pics de stress éolien se produisent en avril et octobre (Boyd, 1987 dans Gründlingh, 1999 ; Romero et al., 2002). Les vents les plus forts sont enregistrés dans la région de Lüderitz (Lutjeharms et Meeuwis, 1987). Tous les 5 à 12 jours, les alizés sont interrompus par des vents temporaires d'Ouest et de Nord-Ouest (Gründlingh, 1999), conduisant à la relaxation périodique des upwellings. Les vents adiabatiques de Nord-Ouest (Berg winds) défavorables à la mise en place des upwellings soufflent par intermittence pendant l'hiver austral (Shannon et Nelson, 1996).

La dynamique des upwellings sud africains

L'intensité d'un upwelling est estimée par la différence entre les températures de surface (SST) à la côte et celles mesurées au large. Plus les SST côtières sont froides, plus le taux d'upwelling est important, bien que la température des eaux centrales (ESACW) doive également être prise en compte dans cette estimation (Shannon et al., 1987). La cellule la plus active, d'un point de vue physique, est la cellule de Lüderitz, suivie par celle de Walvis Bay (Lutjeharms and Stockton, 1987 ; Hagen et al., 2001). Leur extension moyenne au large est de 280 km (Gründlingh, 1999) et les températures les plus basses y sont enregistrées (figures II.4 et II.5). Les températures augmentent depuis le centre de la remontée vers le large.

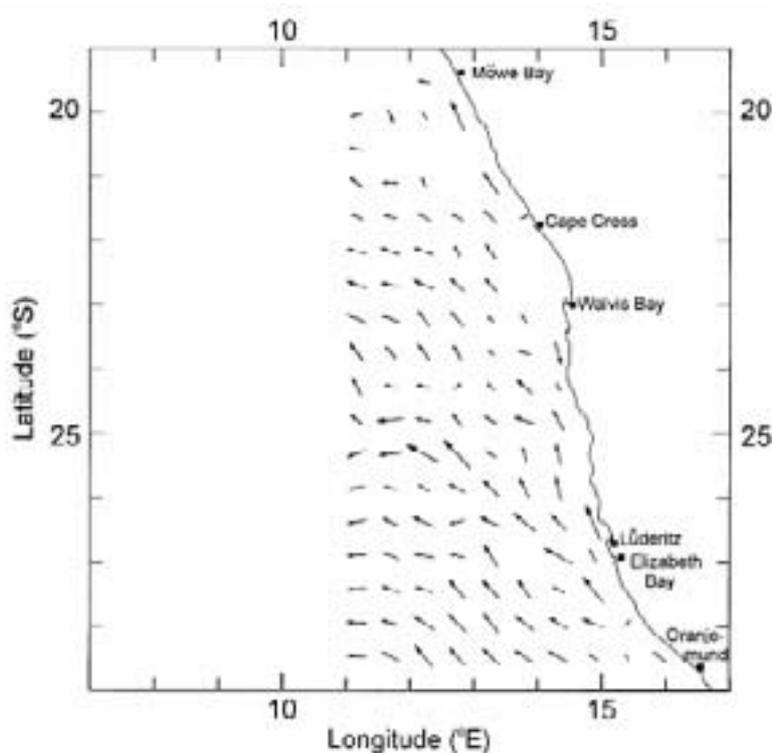


Figure II.6 : vecteurs de courants superficiels estimés grâce aux direction et vitesse journalières de dérive des sondes (d'après Gründlingh, 1999).

De récents travaux (Gründlingh, 1999 ; Largier et Boyd, 2001) ont permis de caractériser les courants de surface au large de Lüderitz et Walvis Bay ainsi que le transport d'eau généré par l'upwelling (figure II.6). Au sud de Lüderitz, le large plateau de la rivière Orange exerce une contrainte topographique importante et conduit les courants parallèlement aux isobathes, vers le Nord-Ouest. (Largier et Boyd, 2001). Au delà de la limite nord des dépôts de la rivière Orange, le contrôle bathymétrique cesse et les alizés induisent des courants vers le large. Les eaux de surfaces sont alors transportées vers l'ouest à une vitesse

avoisinant 30 cm s^{-1} , entre la côte et 200 km au large (Gründlingh, 1999 ; Largier et Boyd, 2001, figure II.7). Lors des périodes d'activité intense, des courants de 40 cm s^{-1} (Lutjeharms et al., 1991), voire 72 cm.s^{-1} (Gründlingh, 1999) sont observés. Ce transport rapide et soutenu d'eau froide vers le large est responsable de la formation de filaments, larges de 50 km en moyenne, s'étendant bien au delà de la limite d'extension moyenne de l'upwelling, jusqu'à plus de 600 km au large (Lutjeharms et Stockton, 1987). Les filaments ont une durée de vie de quelques jours à quelques semaines et ont tendance à s'amalgamer pour former des plumes et des eddies en fin de parcours (Lutjeharms et Stockton, 1987 ; planche II.7).

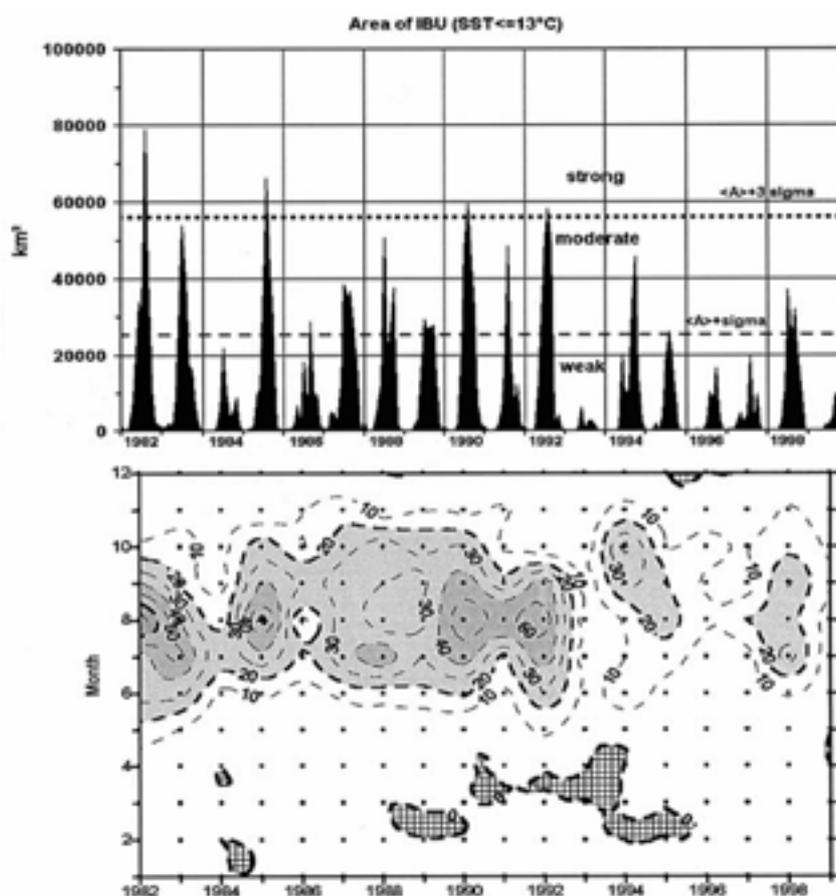


Figure II.8 : Aires totales (m^2) de l'upwelling S-O Africains pour lesquelles les températures de surfaces sont inférieures à 13°C , selon l'année et les mois d'observation (d'après Hagen et al., 2001).

Les variations saisonnières et interannuelles de l'activité des upwellings, en relation avec la circulation atmosphérique, s'accompagnent de modifications de la circulation de surface. L'affaiblissement des alizés est l'une des causes premières du déplacement vers le sud du Front Angola-Benguela (ABF) (Shannon et al., 1987), qu'il s'agisse des migrations

saisonniers classiques (l'ABF autour de 17°S) ou inhabituelles à l'échelle décennale (ABF à 19-20°S). La relaxation des conditions atmosphériques induit une augmentation de la stratification au nord de l'ABF et l'advection vers le sud d'une branche du courant d'Angola, chaud et salé (Shannon et al., 1987).

L'ABF est une structure très superficielle, son extension en profondeur est de 50 m sous la surface. Sous la thermocline, les gradients horizontaux de températures sont plus faibles. Au cours de l'automne austral, l'ABF est repoussé vers le Nord, du fait de l'extension du domaine d'upwelling côtier sous l'influence des vents favorables (Chapman et Shannon, 1987 ; Mohrholz et al., 2001). L'accélération de la circulation atmosphérique induit une intensification des courants de surface et, en réponse, du contre-courant de subsurface (300 m) dirigé vers le pôle (Giraudeau, comm.pers.). Ce contre-courant émane du SECC. Certaines années, il progresse loin dans le système du Benguela et amène des eaux chaudes, salées et pauvres en oxygène sur la plateforme externe (Chapman et Shannon, 1987). Les intrusions d'eau équatoriale ont été observées au delà de 21°S (voire 27°S ; Gordon et al, 1995), dans les domaines d'upwellings nord et central où ils gênent la productivité locale de façon notable en apportant des eaux plus pauvres en oxygène et nitrate sur le plateau (Boyd et al., 1987). Ces événements sont appelés Benguela-niño, en référence au phénomène observé dans le Pacifique. Boyd et al. (1987), entre 1973 et 1986, puis Hagen et al. (2001), entre 1982 et 1999, ont recensé les périodes de perturbation des systèmes d'upwellings nord et centraux (figure II.8). Ces inventaires semblent indiquer une augmentation de la fréquence d'occurrence des années faiblement productives depuis les vingt dernières années. Par ailleurs, le Benguela est enchâssé entre deux masses d'eau chaudes, au sud et au nord. Les propriétés thermiques, halines et la fertilité des eaux résurgentes sont également susceptibles d'être modifiées par des intrusions provenant du courant des Aiguilles (Hagen et al., 2001).

Connaissant les impacts locaux et globaux actuels des modifications interannuelles de la circulation de surface dans l'Atlantique Sud-Est, il paraît fondamental d'estimer les variations à l'échelle des cycles climatiques quaternaires de la fréquence et du volume des intrusions d'eaux Sud Indiennes et Angolaises au sein du courant du Benguela, en particulier si l'on cherche à évaluer la productivité passée du système d'upwellings sud africain et le rôle joué par le courant du Benguela dans la régulation du climat mondial. De nombreuses études (Pether, 1994 ; Schneider et al., 1995 ; 1996 ; Jansen et al., 1996 ; Little et al., 1997a et b ; Kirst et al., 1999 ; entre autres) tendent à montrer que les circulations intermédiaires et de

surface ont varié de façon notable entre les périodes glaciaires et interglaciaires. Nous reviendrons sur ce point et ses implications dans les chapitres ultérieurs.

La structure “cross-shore” des upwellings sud africains

Les plateaux continentaux namibien et sud africain sont larges (250 km) et profonds (400 m). Ce trait morphologique différencie le Benguela des autres systèmes d'upwelling côtiers, pour lesquels la rupture de pente est généralement localisée plus près de la côte et à des profondeurs de l'ordre de 150 m. La topographie du plateau, associée aux forts vents dominants permet aux eaux centrales comprises entre des profondeurs de 100 et 300 m d'être apportées en surface (Shannon, 1985). En cas d'upwelling intense, comme on en observe entre 31° et 25°S, les eaux résurgentes peuvent provenir de profondeurs supérieures à 450 m (Giraudeau, 1993 ; Summerhayes et al., 1995).

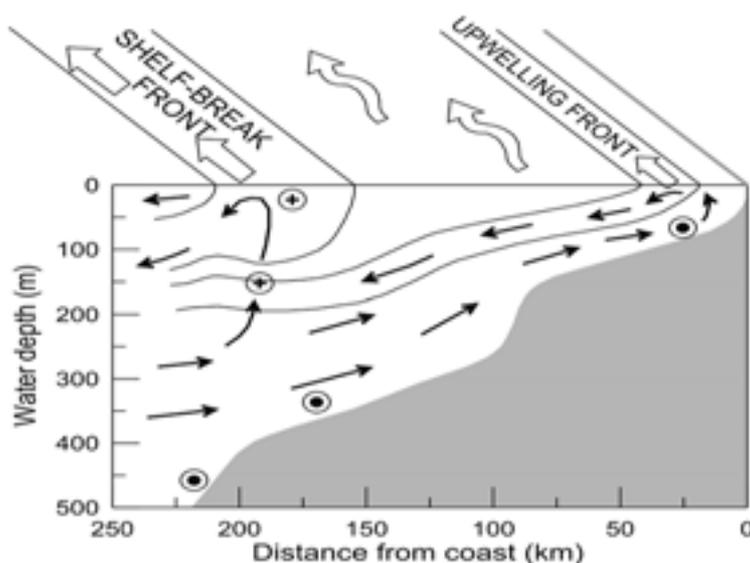


Figure II.9 : modèle de circulation en trois dimensions d'un upwelling actif, système du Benguela. Croix encadrée = courant dirigé vers l'équateur.

Au niveau des systèmes centraux et sud, le stress éolien engendré par les alizés, en combinaison avec la structure du plateau namibien, autorise la formation d'une deuxième cellule d'upwelling, à la verticale de la rupture de pente (figure II.9). En effet, le maximum de stress éolien s'exerce à 250 km de la côte environ, distance coïncidant avec le rebord du plateau namibien, et provoque une divergence et un upwelling (pompage d'Ekman) au dessus de la pente supérieure (Summerhayes, 1995). En outre, la cellule d'upwelling active sur le plateau génère un front avec les eaux du large. Ce front se manifeste par le downwelling des

eaux côtières et implique, en retour, l'upwelling des eaux situées de l'autre côté du front (Smith, 1995). L'existence de la première cellule d'upwelling est donc préalable à la formation de la seconde. L'occurrence de ce processus a été suggéré par Hart et Currie dès 1960 et observé au large de la Namibie par Barange et Pillar (1992). Ces derniers suggèrent que les deux cellules se mettent en place à la faveur de vents forts. La cellule de Lüderitz étant active toute l'année, l'existence du deuxième upwelling au large est susceptible d'être un phénomène quasi-pérenne dans cette zone. Les eaux remontées par la cellule côtière sont plus froides qu'au niveau de la cellule de haut de pente (Summerhayes, 1995).

1.3) Les flux de nutriments en surface

Dans l'océan ouvert, les nutriments indispensables (nitrate et phosphate) au développement des organismes phytoplanctoniques autotrophes sont généralement limitant dans la zone photique et donc rapidement consommés, puis régénérés dans la couche de mélange si les conditions de vent le permettent. La présence de silice en surface est également importante, car bien que ce nutriment ne soit limitant que pour les organismes à test siliceux (diatomées, radiolaires, spongiaires), les diatomées dominent souvent la production primaire dans les zones très productives (Nelson et al., 1995) et favorisent les mécanismes d'agrégation dans la colonne d'eau (Passow, 2002).

Certains organismes diazotrophes (*Trichodesmium*, par exemple) sont capables de fixer l'azote atmosphérique (N_2) et d'approvisionner ainsi l'océan de surface en azote assimilable par les autres types d'organismes photosynthétiques. La fixation d'azote soutient la production biologique dans certaines zones de l'océan (Karl et al, 2002) et, à l'échelle de l'océan global, tend à accroître le stock de nitrate et donc la production océanique mondiale (Tyrrell, 1999). En revanche, à l'échelle plus locale de la zone d'étude, l'apport de nitrate et de phosphate dans la couche photique se fait par l'intermédiaire de l'upwelling. On comprend donc que la productivité locale dépend directement des caractéristiques des vents. Cependant, Berger et al. (2002) ont attiré l'attention sur le fait que les productivités les plus importantes enregistrées dans le système d'upwellings sud africain ne sont pas localisées dans la zone de Lüderitz, où le stress éolien est le plus efficace, mais au nord, dans la baie de Walvis. Un autre facteur détermine le flux de nutriment capable de gagner la surface : il s'agit de la fertilité de la thermocline. La thermocline est la zone de transition entre les eaux chaudes de surface et les eaux froides sous-jacentes (Broecker et Peng, 1984). Il est bien évident que les concentrations en sels des eaux résurgentes doivent être suffisamment importantes pour

satisfaire la demande biologique et permettre le développement des blooms. L'advection vers le pôle des eaux Angolaises, riches en nutriments, accroît la fertilité de la thermocline du système nord Benguela (Berger et al., 2002). C'est actuellement à Walvis Bay que la conjugaison entre les conditions de vents et de fertilité des eaux de subsurface est la plus favorable aux blooms.

La figure II.10 montre la distribution des nutriments (N, P, Si) selon une section Est-Ouest à 24°S, entre Walvis Bay et Lüderitz (données WOCE, section OCE133, 1995). Les nutriments portés en surface par l'upwelling proviennent des eaux centrales (100-500 m, voir page précédente). Les eaux centrales et intermédiaires reçoivent les nitrates, phosphates et silicates résultant de la dégradation/dissolution dans la colonne d'eau des particules biogènes produites en surface. Elles sont progressivement enrichies en nutriments tout au long de leur parcours, avant d'être portées en surface. Les organismes photosynthétiques ne se développent que dans la couche photique et consomment les nutriments uniquement dans les 50-100 premiers mètres de la colonne d'eau. Ceci explique l'évolution des profils de nitrates, silicates et phosphates avec de la profondeur d'eau : les eaux sont appauvries en surface (consommation) et enrichies sous la thermocline (réservoir).

L'influence croissante de l'upwelling à l'approche de la côte se manifeste par la remontée de la thermocline (figure II.10). Celle-ci affleure près de la côte, au niveau du centre de l'upwelling. La structure dynamique à deux cellules des upwellings Sud africains implique qu'il existe deux centres de remontée : l'un sur le plateau, l'autre au dessus de la pente supérieure (non visible sur la figure II.10). Les données WOCE montrent également que le rapport P:N des eaux influencées par l'upwelling est supérieur à celui observé dans l'océan ouvert, où les rapports de Redfield ($P_1:N_{16}$) semblent respectés

Dans la littérature, il n'existe que peu de mesures des concentrations en silicate, nitrate et phosphate au niveau du système d'upwellings namibien (Dittmar et Birkicht, 2001 ; Tyrrell et Lucas, 2003). La dynamique des nutriments est également peu connue. Sur le plateau, les concentrations en nitrates et phosphates des eaux résurgentes sont de l'ordre de 30-45 $\mu\text{m.l}^{-1}$ et 2,5-4 $\mu\text{m.l}^{-1}$, respectivement, au centre de la remontée (Dittmar et Birkicht, 2001 ; Tyrrell et Lucas, 2003). En surface, ces valeurs diminuent rapidement vers le large, pour atteindre des concentrations moyennes en nitrate et phosphate de 10 $\mu\text{m.l}^{-1}$ et 1 $\mu\text{m.l}^{-1}$, respectivement, à l'aplomb de la rupture de pente (Tyrrell et Lucas, 2003, compilation de mesures effectuées de 1973 à 1993 entre 20 et 32°S). Les auteurs observent des rapports P:N largement supérieurs au rapport de Redfield et concluent que le déficit en nitrate sur le plateau sud africain est principalement imputable à des mécanismes de dénitrification dans la colonne d'eau et,

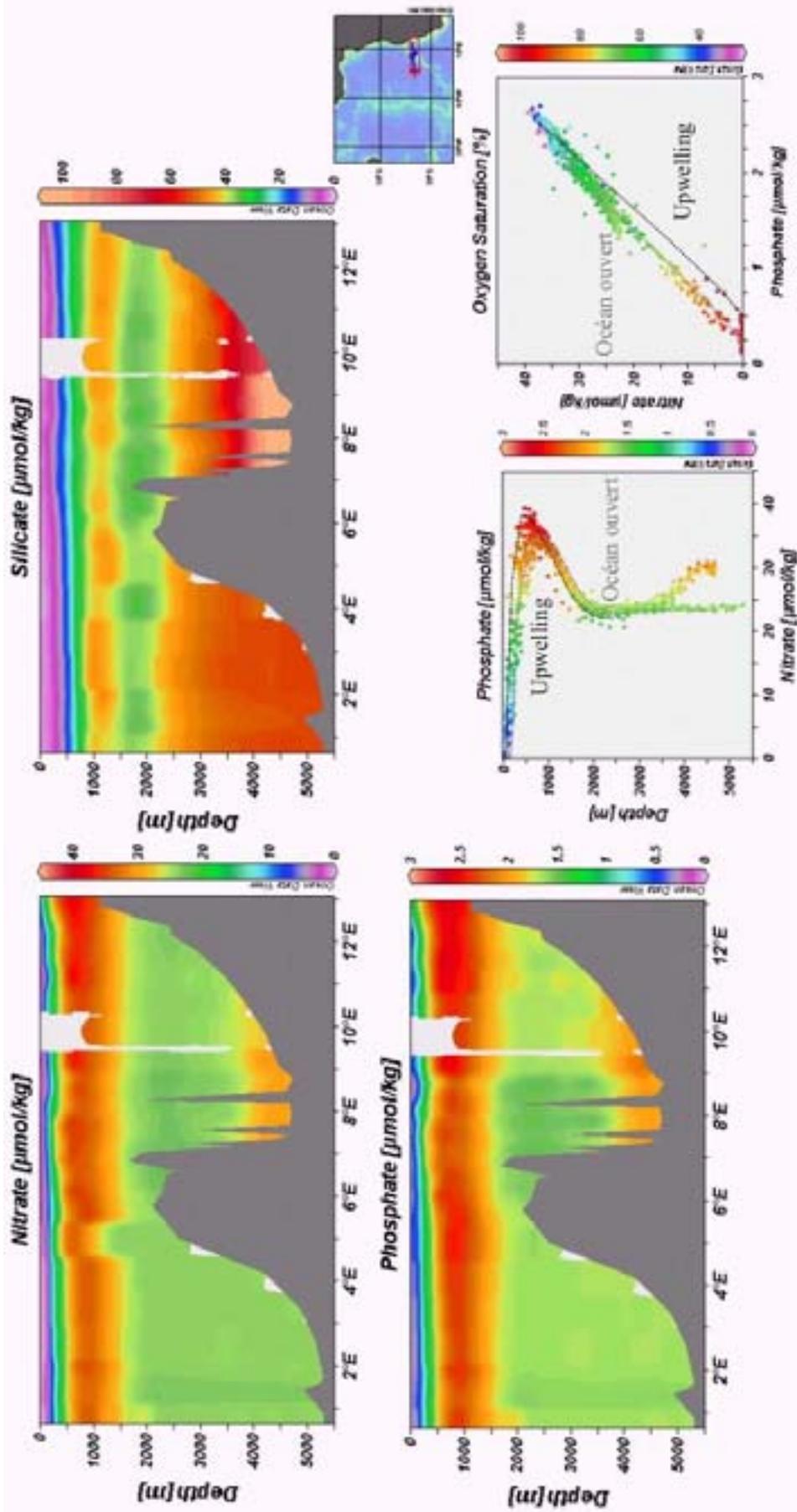


Figure II.10 : Distribution des nutriments dans l'Atlantique Sud-Est (données WOCE, section OCE 133). L'approche de l'upwelling modifie les caractéristiques des profils 'nutriments vs profondeur' et du rapport N:P. On observe une remontée des maxima des concentrations en phosphate et nitrate de même qu'un enrichissement en P (par rapport au rapport de Redfield) dans l'océan influencé par l'upwelling. Les concentrations en nutriments sur le plateau et leur distributions ne sont pas représentées ici.

surtout, dans le sédiment. Dittmar et Birkicht (2001) parviennent à des conclusions similaires à partir de mesures effectuées dans le système nord Benguela (17° à 21°S) au cours d'un bloom hivernal (juillet). Par ailleurs, Bailey (1987) publie des évidences de dénitrification dans les sédiments du plateau du système sud. Afin d'expliquer les concentrations très élevées en phosphate près de la côte, Tyrrell et Lucas invoquent un mécanisme complémentaire, consistant en un piégeage du phosphate (excédentaire par rapport au nitrate) sur le plateau puis en son recyclage à travers l'upwelling. Les teneurs en silicates des eaux de surface atteignent 30-40 $\mu\text{M.l}^{-1}$ près de la côte et diminuent rapidement vers le large.

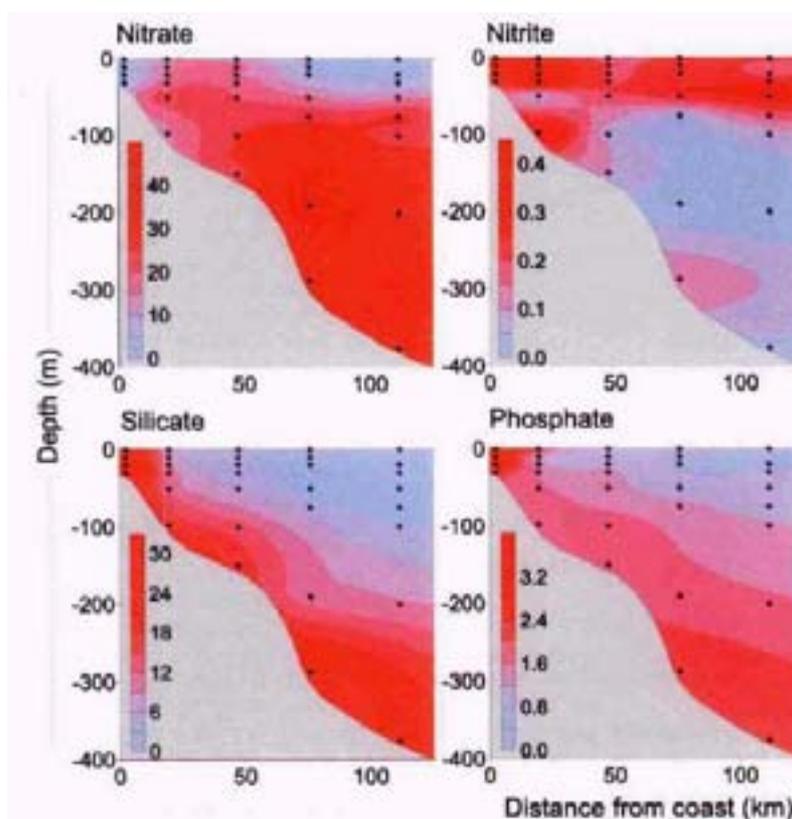


Figure II.11 : Distribution des nutriments ($\mu\text{M.l}^{-1}$) sur le plateau Angolais en juillet 1999. Les nitrites proviennent de la régénération des nitrates dans la zone photique (d'après Dittmar et Birkicht, 2001).

A l'échelle d'un bloom phytoplanctonique, localisé dans la zone nord du système du Benguela, Dittmar et Birkicht (2001) observent que les nitrates sont rapidement consommés dans les eaux nouvellement mises en surface sur le plateau, alors que les concentrations en silicate et phosphate restent importantes en surface (figure II.11). Cette tendance s'inverse avec l'éloignement de la côte : les teneurs en nitrate augmentent tandis que la silice et le phosphore sont consommés. Cette distribution inattendue des différents nutriments traduit deux mécanismes. (1) Un premier bloom non siliceux se développe au niveau de la première

remontée. La matière organique produite est advectée vers le large et dégradée dans la zone photique. Le N régénéré à la suite de la destruction de la biomasse produite par le premier bloom est réutilisé par les diatomées et nourrit un second bloom, siliceux cette fois. (2) La silice et le phosphate sont recyclés en profondeur (100 m) et remontent en surface près de la côte par l'intermédiaire de l'upwelling. Les nitrates ne sont pas recyclés en profondeur mais perdus par dénitrification. Ici, la production primaire est limitée par les nitrates dans les eaux nouvellement mises en surface, et par la silice dans les eaux âgées.

1.4) Productivité et distribution spécifique de la biomasse

Les distributions longitudinale et latitudinale des nutriments sur le plateau et au large conditionnent la répartition de la production biologique, des points de vue quantitatif et spécifique.

Les taux de carbone organique moyens estimés pour le système d'upwelling Sud africain sont compris entre 2 et 2,5g C.m².jr⁻¹. Ces valeurs varient peu quelque soit la latitude. En revanche la superficie et l'extension des domaines productifs sont plus importantes entre 32° et 22°S. La production totale est donc maximale dans le système central (Carr, 2002). Par ailleurs, il existe un gradient de productivité depuis la côte vers le large, les taux de carbone organique les plus élevés (11gC.m².jr) étant localisés sur le plateau, à proximité du centre de l'upwelling côtier (Hutching et al., 1986, cité dans Summerhayes, 1995). La cellule associée à la rupture de pente est moins productive que la cellule côtière.

Actuellement, les espèces siliceuses dominent la production près de la côte (Hart et Currie, 1960 ; Treppke et al., 1996) mais leur densité diminue rapidement vers le large pour faire place au plancton carbonaté, largement majoritaire sur le plateau externe et au dessus de la pente (Romero et al., 2002) Schématiquement, les coccolithes et les diatomées (phytoplancton) prolifèrent dans les eaux fraîchement apportées en surface alors que les radiolaires et foraminifères (zooplancton) se développent dans les eaux plus âgées. Cette répartition traduit la succession trophique associée à l'advection des eaux résurgentes (Summerhayes, 1995). Les blooms siliceux sont susceptibles d'intervenir surtout au sein de la cellule côtière car les conditions y sont plus propices à la reproduction des diatomées. En revanche, Giraudeau et Bailey (1995) observent un échec des blooms de diatomées sur le plateau en juin 1993. Ils attribuent ce phénomène au mélange turbulent trop vigoureux sur le plateau en réponse au stress éolien intense et continu. Au cours de ce même bloom, les

coccolithes, qui généralement dominent en conditions oligotrophes lorsque la thermocline est bien développée, prolifèrent et surpassent en nombre les populations siliceuses.

Des données de pièges à sédiment, mouillés au large de Hondeklip Bay (cellule de Namaqua 29°S) montrent que l'augmentation de l'exportation des diatomées, coccolithes et foraminifères sur la pente lors des blooms est associée à une baisse des températures et de l'utilisation relative des nutriments en surface (Romero et al., 2002). Ceci témoigne de l'influence plus marquée, au large, des filaments riches en nutriments advectés en périodes de vent fort : la cellule associée à la rupture de pente est alors plus active. De plus, les maxima d'exportation annuelle de silice biogène sur la pente de Walvis ridge suivent les pics de vents (Treppke et al., 1996). Les variations spatio-temporelles de la productivité au delà de la rupture de pente sont clairement reliées aux conditions atmosphériques par l'intermédiaire de l'apport vertical en nutriment.

Les particules biosiliceuses et carbonatées interagissent avec les composés organiques lors du transport, du dépôt et jusque dans le sédiment, pendant la diagenèse. Par ailleurs, le rapport entre la production de carbonate, silicate et carbone organique dans les domaines d'upwelling est susceptible d'avoir un impact sur le cycle du carbone à l'échelle globale. Il est par conséquent important d'examiner les types de producteurs associés à la synthèse de la matière organique et d'estimer les variations potentielles ayant affecté leur répartition au cours des cycles climatiques.

Chapitre 2. Le COT : marqueur de flux organiques et de paléoproduktivité ?

Les profils de COT présentés dans la première partie (figure 2 de l'article 1), varient clairement avec le climat et le niveau marin. Par ailleurs, nous avons montré que le taux de MO préservée de manière nanoscopiquement amorphe par mécanisme de sulfuration dans le sédiment est proportionnel aux COT. En vertu de ces relations, nous avons jusqu'à présent considéré les teneurs en COT comme les témoins des apports de matière organique (MO) sur le fond. Or, il nous reste à préciser dans quelle mesure les taux de carbone organique enregistrés dans les sédiments représentent les flux parvenus à l'interface à une période donnée, et de quelle manière ces flux sont reliés à la paléoproduktivité en surface.

2.1) Apports et dissolution des carbonates

Les carbonates de calcium d'origine biogène constituent le composant majoritaire des sédiments étudiés, quelle que soit la profondeur d'eau. Les teneurs en CaCO_3 varient entre 9 et 62% à 1000m, 2 et 82% à 2909 m et 4 et 93% à 3606m. Les valeurs les plus basses sont systématiquement enregistrées pendant les périodes glaciaires et en particulier au stade 6.6. Les figure II.12, II.13 et II.14 montrent, par ailleurs, qu'il existe une forte corrélation négative entre les teneurs en carbonates et en COT pour les trois carottes étudiées. Les droites de corrélation calculées pour les deux carottes les plus profondes convergent et coupent l'axe des abscisses vers le pôle 100% de carbonates pour 0% de COT (figure II.15). La relation entre carbonate et COT dans les carottes profondes a été discutée par Bertrand et al. (2003). Les auteurs montrent que les concentrations des différentes espèces chimiques (Al, K, Si,...) et des carbonates sont inversement proportionnelles. Les variations des teneurs en smectite, kaolinite, quartz et silice biogène estimées par spectrométrie infrarouge sur MD962086, tendent à montrer que les carbonates exercent un effet de dilution sur les autres constituants du sédiment. Cet effet est moins marqué en haut de pente, du fait de la contribution plus importante des apports terrigènes et biosiliceux à 1000m.

Deux facteurs déterminent essentiellement l'accumulation de carbonate sur les fonds marins : son taux de production en surface et sa dissolution dans la colonne d'eau et le sédiment. Les carbonates (coccolithes et foraminifères) sont produits presque partout dans l'océan. En revanche, leur répartition sur les fonds océaniques mondiaux apparaît fortement dépendante de la profondeur d'eau, et plus précisément, de la profondeur de compensation de

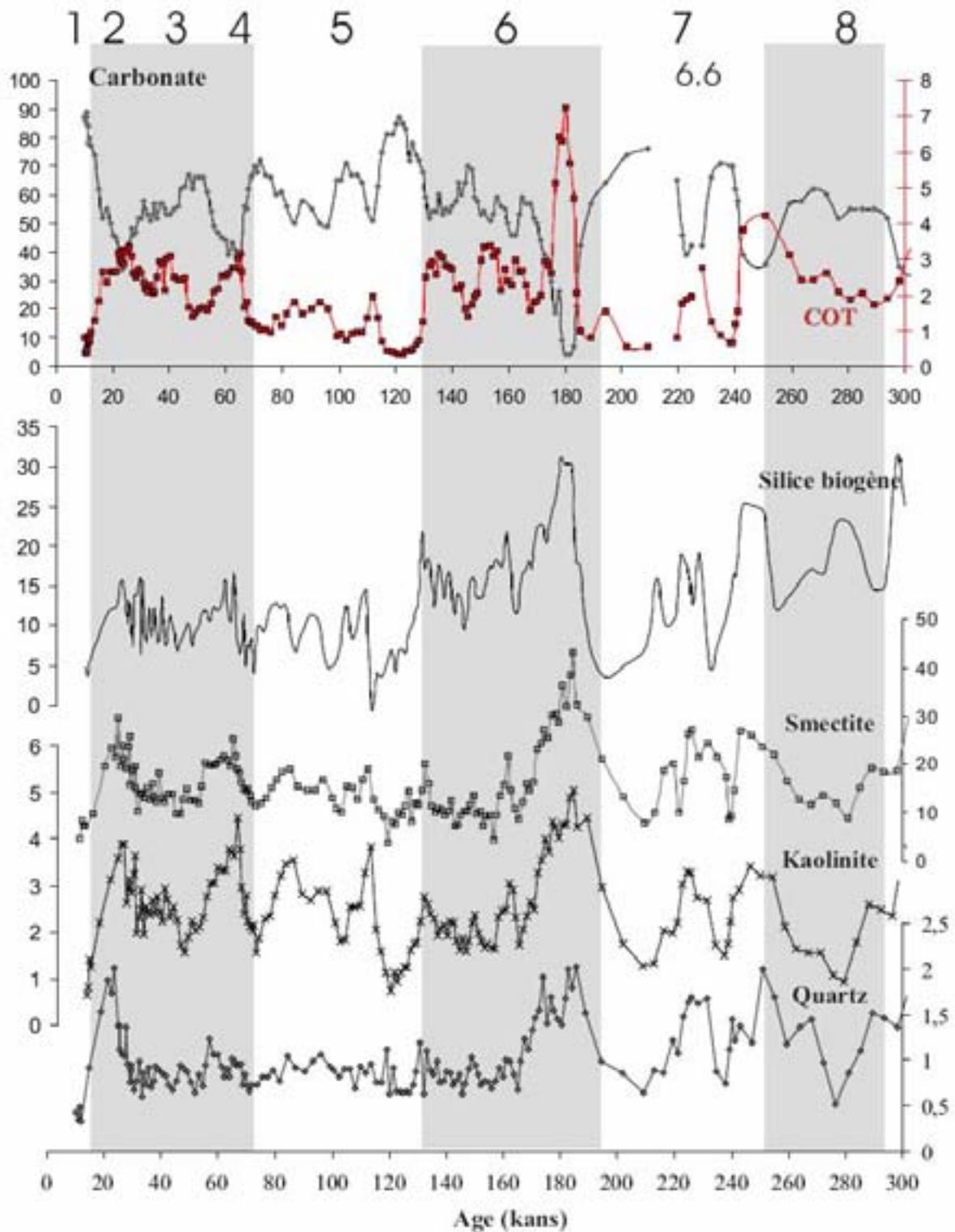


Figure II.12 : Teneurs (% de masse) des constituants du sédiment de la carotte profonde MD962086. Les carbonates et les COT ont été estimés par analyses élémentaires (Bertrand et al., 2003). La smectite, la kaolinite, le quartz et la silice biogène ont été déterminés au spectromètre infrarouge (IRTF), selon le protocole décrit en annexe.

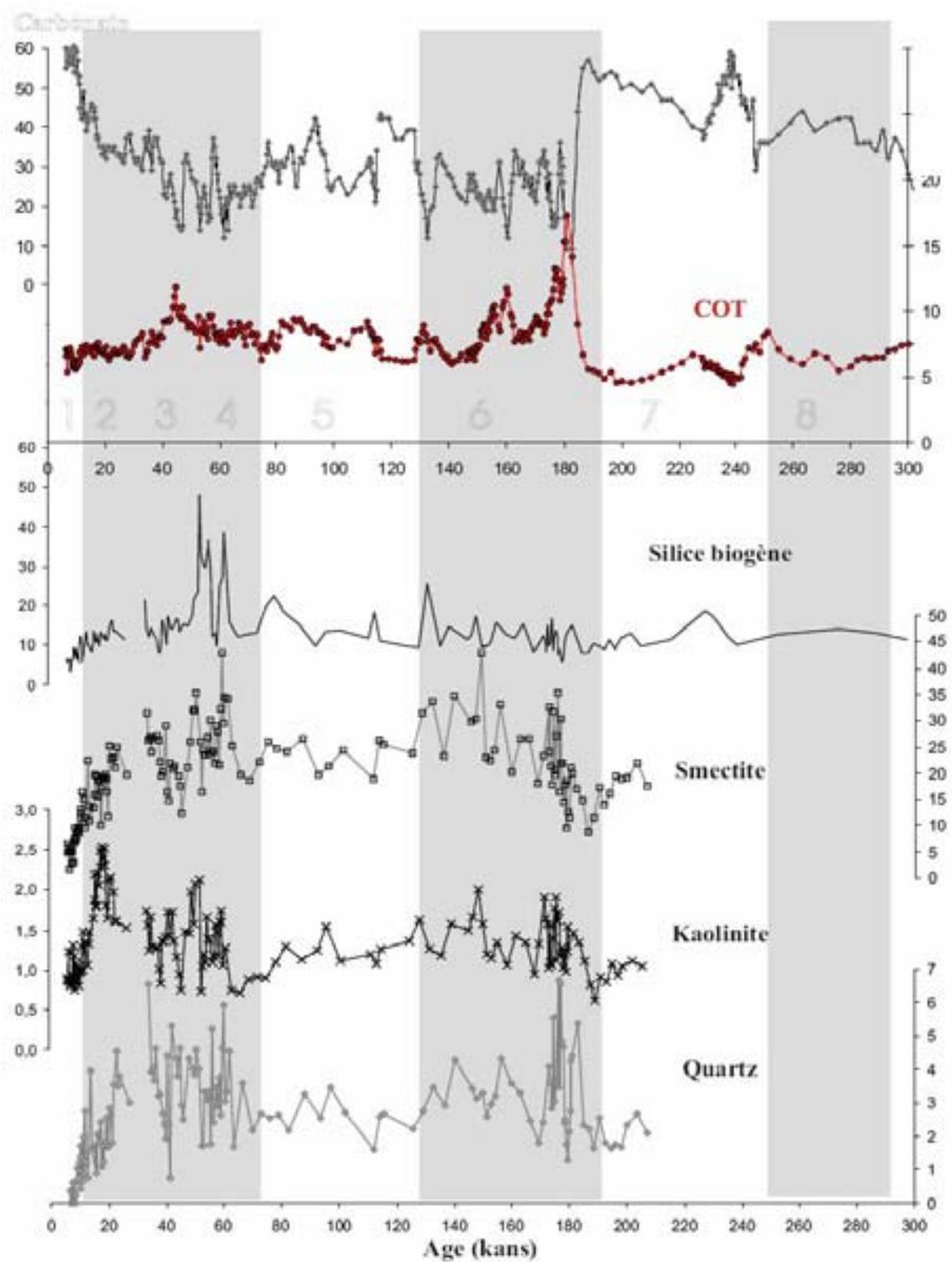


Figure II.14: Teneurs (% de masse) des constituants du sédiment de la carotte de haut de pente MD962087.

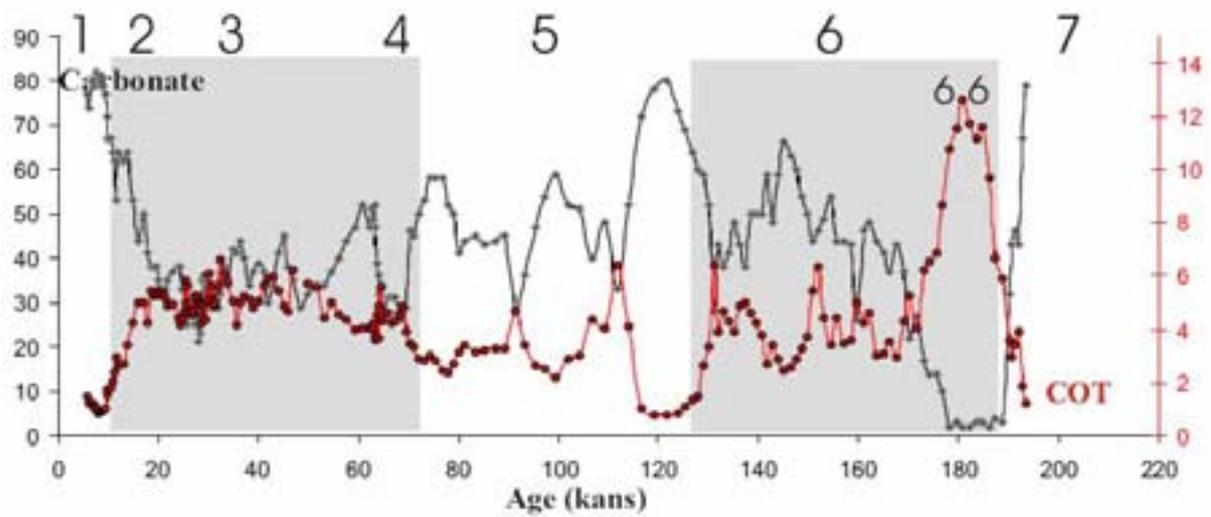


Figure II.13: Teneurs (% de masse) des constituants du sédiment de la carotte intermédiaire MD962098.

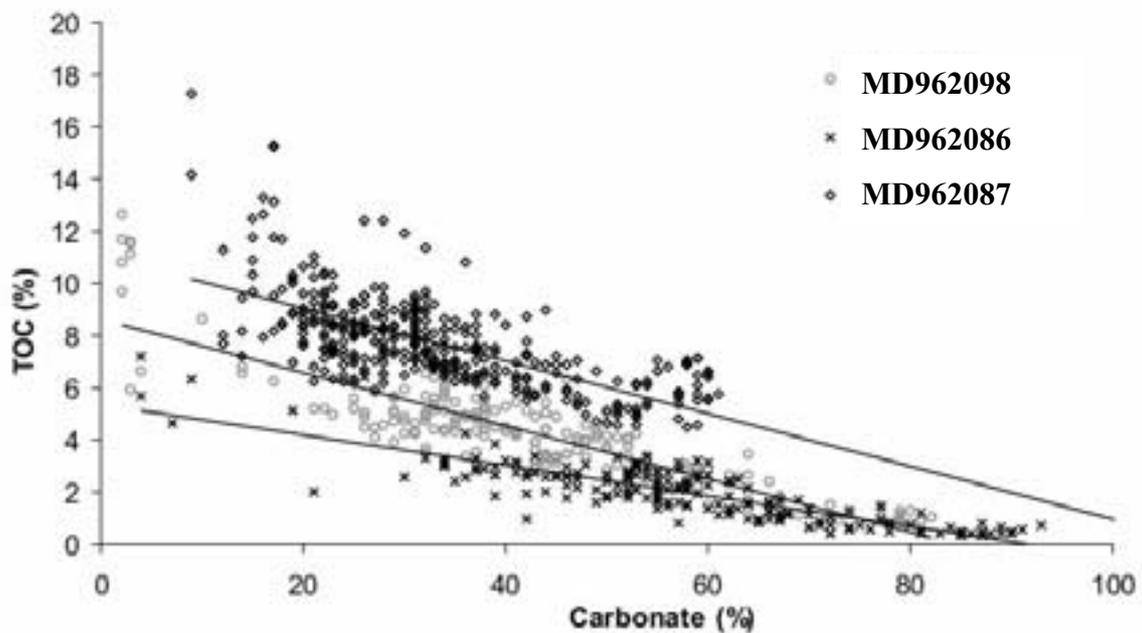


Figure II.15: COT vs carbonates (% de masse) dans les trois carottes étudiées. La corrélation négative entre ces deux constituants est nette ($R^2=0,7$ pour les carottes profonde et 0,45 en haut de pente).

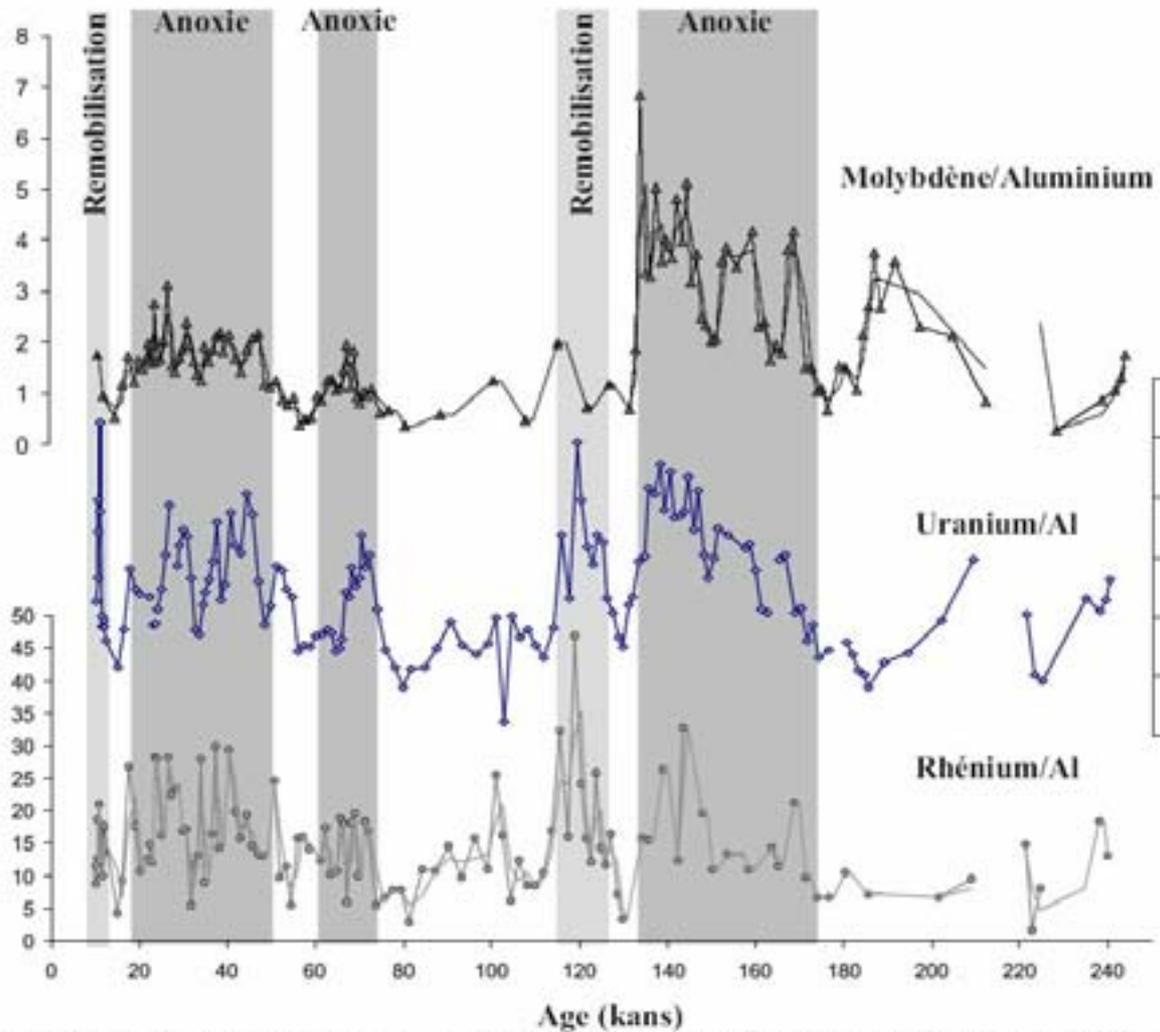


Figure II.16 : Teneurs en molybdène, uranium et rhénium normalisées sur l'aluminium (sans unité). Des concentrations de ces métaux en excès par rapport à leur abondance crustale sont la signature de conditions suboxiques à sulfidiques à faible profondeur sous la surface du sédiment (gris foncé). Les barres colorées en gris clair marquent des épisodes de remobilisation des métaux (Martinez, comm. Pers.).

la calcite (CCD) (Broecker et Peng, 1984). La CCD représente la profondeur d'eau à partir de laquelle la concentration en bicarbonate des eaux passe sous le seuil de saturation de la calcite. Plus le taux de CO_2 dissous dans les eaux est important, plus celles-ci seront "agressives" vis-à-vis du CaCO_3 . C'est plutôt la distribution des zones de dissolution, et non de production des carbonates qui généralement détermine les teneurs en CaCO_3 des fonds océaniques (Broecker et Peng, 1984). Ainsi, au niveau de Lüderitz, les concentrations des différents constituants du sédiment résulteraient principalement de l'ampleur de la dissolution subie par les carbonates : si les teneurs en carbonates mesurées sur la pente namibienne témoignaient de leur production, on s'attendrait à ce que les concentrations en calcite et MO varient de concert et non en opposition, comme nous l'observons.

Deux mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer la dissolution intense subie par les carbonates pendant les périodes glaciaires : une augmentation de l'agressivité des masses d'eau et/ou de la métabolisation de la matière organique.

La carotte MD962086 a été prélevée à 3600 m de profondeur d'eau, isobathe actuellement baigné par la NADW mais situé à la limite d'influence des eaux de fond Antarctiques (AABW). Pendant les périodes glaciaires, la veine d'eau profonde Atlantique était moins vigoureuse dans le bassin namibien permettant probablement à l'AABW d'atteindre les emplacements des carottes MD962086 et, éventuellement, MD962098 (Bayon et al., 2003). L'AABW est actuellement plus riche en CO_2 que la NADW. Si l'on postule que cette condition était également remplie pendant les périodes glaciaires, l'AABW était capable de dissoudre la calcite aux profondeurs des carottes considérées. En revanche, la corrélation négative entre les carbonates et les autres constituants est également observée à 1000 m, profondeur que l'on peut facilement considérer comme « hors de portée » de l'AABW.

Par ailleurs, les épisodes de dissolution maximale de la calcite en bas de pente interviennent lorsque des conditions fortement anoxiques sont enregistrées dans le sédiment (figure II.16). Bien que l'AABW soit, aujourd'hui, un peu moins riche en oxygène que la NADW, cette différence de saturation en O_2 ne peut à elle seule expliquer l'apparition de conditions anoxiques près de l'interface eau-sédiment. L'apport et la dégradation accrues de matière organique à l'interface en glaciaire peuvent, au contraire, expliquer à la fois l'épuisement rapide de l'oxygène des eaux interstitielles et la dissolution de carbonates (Bertrand et al., 2002). Le CO_2 produit métaboliquement lors de la respiration oxygène de la matière organique par les bactéries hétérotrophes favorise la dissolution de la calcite (Jahnke et al., 1997).

Le stade isotopique 6.6 représente un cas particulier. A cette période, des conditions anoxiques moins marquées sont enregistrées par le molybdène, en comparaison aux autres

stades glaciaires, alors que le taux de carbonates ($\delta^{13}C_{org}$) est minimum ($\delta^{13}C_{org}$ maximum). En théorie, si le flux de MO à l'interface avait été exceptionnellement important autour de 180 kans, les signaux de molybdène, uranium et rhénium auraient dû montrer un maximum. Bertrand et al. (2002) estiment que cet épisode de dissolution découle de l'augmentation des apports de MO en bas de pente, en combinaison avec un changement de la circulation océanique ou de l'alcalinité de l'océan. La spécificité du sous-stade isotopique 6.6, en termes d'activité de l'upwelling, productivité et teneurs en carbone organique, est discutée ultérieurement, dans les articles 2 et 3.

La fraction carbonatée est le composant majeur des sédiments de la pente continentale namibienne. Les variations de la concentration en carbonate déterminent celles des autres constituants. Or, les apports de MO métabolisable à l'interface contrôlent fortement l'ampleur de la dissolution subie par les carbonates. Les flux de MO exercent donc un feedback positif sur les teneurs en COT par l'intermédiaire de la dissolution. Pendant le stade 6.6, l'enrichissement en COT et les flux de MO étaient sans doute découplés en bas de pente : une partie de la dissolution des carbonates est probablement imputable à un facteur plus global mettant en jeu la courantologie et la chimie de l'océan profond. Nous estimons que les flux de MO contrôlent la composition du sédiment de manière prépondérante. Les teneurs en COT enregistrées dans les carottes constituent par conséquent un indice fidèle des apports de matière organique à une profondeur donnée. Ces flux sont eux-même, généralement, déterminés par la productivité, modulée par l'efficacité de l'exportation depuis la zone photique.

2.2) L'influence de l'eustatisme sur l'exportation

Dans le chapitre 4 de l'introduction, nous avons souligné que les variations du niveau marin peuvent influencer l'efficacité de l'exportation vers un site donné de plusieurs manières : en déplaçant la zone de productivité maximum (zone eutrophe) par rapport au site de dépôt profond considéré, en modifiant la dynamique de l'upwelling et des nutriments (présence ou absence d'une cellule de recirculation sur le plateau) ou les courants de fond responsables de l'advection des particules du plateau vers la pente (Harris et Wiberg, 2002). En périodes de bas niveau marin relatif (maxima glaciaires), les plateaux peu profonds, comme on en observe en Afrique du Nord-Ouest ou Amérique de l'Ouest, sont entièrement exondés et l'upwelling a alors lieu au dessus de la pente continentale. Giraud et al. (2000), grâce à un modèle couplé physique-biologie montrent que la différence bathymétrique entre

situations glaciaire et interglaciaire a un impact notable sur le cycle local du nitrate et l'exportation de la MO produite près de la côte mauritanienne.

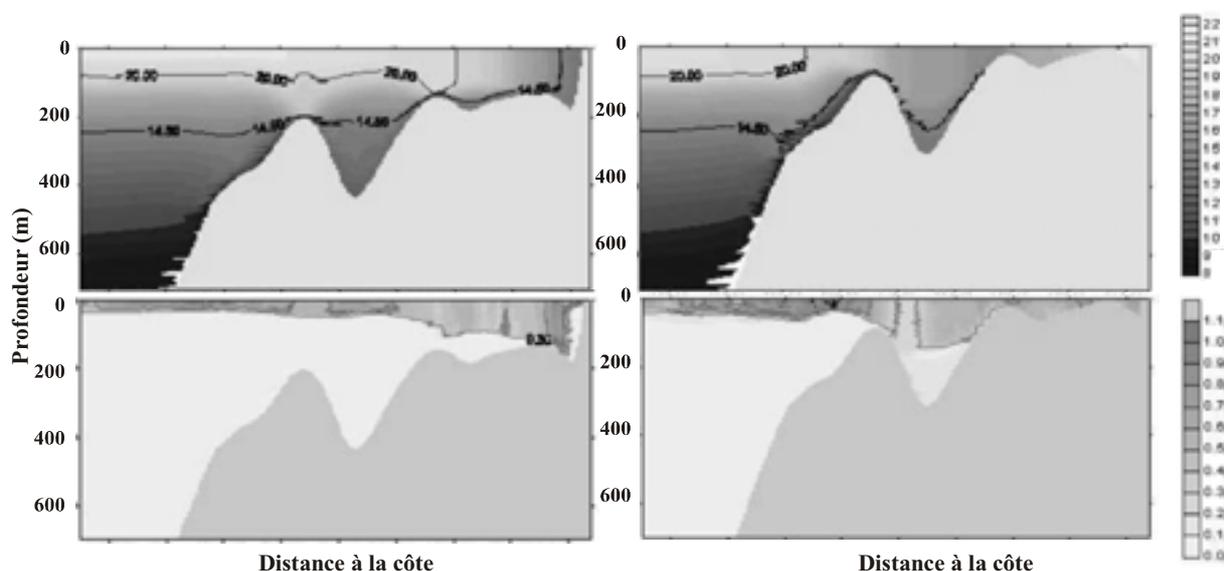


Figure II.17 : Répartition des températures (°C) et concentrations en phytoplancton (mmole de N m⁻³) données par les simulations effectuées en cas de haut niveau marin (à gauche) et de bas niveau marin (à droite) à 25°7'S.

Le plateau continental de Lüderitz est quant à lui profond et large, et reste partiellement inondé pendant les bas niveaux marins. Le modèle développé par Giraud et al. (2000) a été utilisé dans le but de contraindre l'impact des variations de niveau marin sur la dynamique de l'upwelling et le cycle local des nitrates sur le plateau de Lüderitz. La paramétrisation de la biologie et de la physique utilisée par Giraud et al. (2000) a été conservée, seules la bathymétrie et les caractéristiques de vent ont été modifiées. La direction et la force du vent ont été choisies selon les résultats de Gründlingh (1999). L'angle du vecteur vent par rapport au Nord géographique est 155° et le stress éolien exercé à la surface de l'océan est de 10⁻⁴ dyn.cm⁻² (correspond à une vitesse de l'ordre de 10 m.s⁻¹). Les profils de températures et concentrations en phytoplancton obtenus en cas de haut niveau marin relatif (actuel) et en cas de bas niveau marin relatif (-120 m par rapport à l'actuel) sont montrés en figures II.17. La simulation tend à montrer que la zone correspondant au maximum d'advection d'eau de surface vers le large, de diminution de température et de prolifération du phytoplancton est localisée plus au large en cas de bas niveau marin relatif qu'actuellement. Cette configuration est susceptible d'avoir facilité l'exportation de matière organique vers les zones profondes pendant les bas niveaux marins. Ce résultat est en accord

avec les travaux de Mollenhauer et al. (2002). Les auteurs considèrent que l'augmentation des COT sur la pente supérieure au cours du dernier maximum glaciaire, relativement à l'Holocène, est en grande partie due au déplacement vers le large de la production primaire.

Cependant, l'évolution des teneurs en COT en fonction du temps dans la carotte peu profonde ne suit pas fidèlement les variations du niveau marin enregistrée par le $\delta^{18}\text{O}$ (spécialement pendant les stades isotopiques 3 et 6.6) et ne peut entièrement être expliquée par les variations eustatiques. Les carottes de bas de pente présentent également des contenus en COT variables en fonction du temps alors que l'impact des fluctuations du niveau marin sur ces sites éloignés de la côte ne pourrait vraisemblablement être que minime. De plus, le modèle de Giraud (2001) semble incapable de reconstruire les variations dans le temps du cycle local de l'azote, dont témoigne le signal $\delta^{15}\text{N}$ des sédiments de la pente namibienne (Cf. chapitre 4 de cette partie), et par conséquent, de simuler raisonnablement la variabilité de la productivité à l'échelle glaciaire-interglaciaire au niveau de la marge sud africaine. Nous nous proposons donc, dans les trois prochains chapitres, de contraindre la paléoprodutivité à l'aide d'une étude multimarqueurs. Dans un premier temps, nous examinerons les variations de la force des vents, considérée comme moteur de l'upwelling (chapitre 3), puis celles ayant affecté l'utilisation des nitrates (chapitre 4) et du silicium (chapitre 5) au sein de l'upwelling depuis les deux derniers cycles climatiques.

Chapitre 3. A 190 kyr record of lithogenic grain-size on the Namibian slope: Forging a tight link between past wind-strength and coastal upwelling dynamics

L. Pichevin, M. Cremer, J. Giraudeau, P. Bertrand

*Université Bordeaux I - Département de Géologie et Océanographie, UMR-CNRS 5805, 33405
Talence Cedex, France*

(submitted to Marine Geology)

Abstract

We inferred wind-strength variations in the Namibian coast and its effect on the upwelling intensity over the last 190 kyr, by comparing grain-size data and alkenone-based sea surface temperatures (SSTs) from one sediment core located on the upper slope off Lüderitz (25°S). The wind-strength proxy was defined by partitioning terrigenous grain-size distributions in two components owing to a simple statistical model. The fine, poorly sorted end-member is assumed to include both fine aeolian dust and hemipelagic mud carried by rivers or winnowed from the shelf. Those two fractions are thought to have been identically sorted during settling in the water column and are not distinguished by the model. The mode of the coarse, well-sorted component displays rapid, high amplitude variations through time. We ascribe a strictly aeolian origin to this component, and consider that low-atmospheric winds are able to carry coarse-grained particles to the ocean, as shown by grain-size measurements of present dust material from the adjacent continent. Variations of the coarse-grained dust material are closely correlated with SST changes. Past SSTs records from the Namibian upper slope have been previously hypothesized as reflecting upwelling intensity combined with occasional warm-water protrusion from the Angola Dome. We challenge this view in considering that past long term SSTs variations are primarily induced by the wind strength and witness coastal upwelling intensity, and that early MIS 6 is the only period with evidences of warm, poleward water intrusion at the core site. The windiest conditions are evidenced during isotopic stages 3 and 4. Thus, the wind-strength proxy defined in this study can be used confidently as an independent proxy for past upwelling intensity over the last two climatic cycles.

1. Introduction

Wind is the primary driver for coastal upwelling. In eastern boundary current regions, upwelling-related productivity is directly controlled by (1) the wind stress exerted on the sea surface and (2) the nutrient contents of the thermocline (Berger et al., 2002). Present days studies of the Benguela upwelling system clearly show causal relationships between wind-strength and coastal sea surface temperatures (SSTs), cold SSTs near the shore during periods of enhanced South-East trade (SET) winds being typical features of intense upwelling (Chapmann and Shannon, 1987; Lutjeharms et al., 1987; Lass et al., 2000; Giraudeau et al., 2000; Mohrholz et al., 2001). Nevertheless, a clear correlation between wind strength and SSTs changes throughout the Late Quaternary in the Benguela system has never been shown. Recently, few studies attempted to address changes in atmospheric forcing during the last climatic cycles by examining the sedimentary Iron (Jahn et al., 2003) and pollen (Shi et al., 2000) contents recorded in marine cores off Walvis Bay, Namibia. The authors considered that iron and pollen are carried by the SET winds to the ocean and that their amount in the sediment reflects aeolian strength variations. However, studies conducted on marine dust clearly show that, over long time scales, dust fluxes reaching the sea floor represent particle availability (e.g., aridity) in the continental source area rather than the intensity of the transporting winds (Rea, 1994 and references there in). Lithogenic grain-size, on the other hand, provides a more accurate evaluation of the transport capacity of winds (Clemens and Prell, 1990; Clemens, 1998), albeit quantitative estimation of wind velocity using particle diameter is still hazardous. Grains are transported in suspension as long as the vertical velocity component of the wind and the settling velocity of the particle are in balance (Gillette et al., 1974). As a result, under dry conditions, grains tend to settle as the wind weakens. Possible changes in dust source regions may influence the grain-size distribution of aeolian dusts and have to be considered. Recently, end-member modelling of grain-size distribution (Stuut et al., 2002) revealed South-West African aridity changes over the last glacial-interglacial cycles by estimating the relative contributions of aeolian and river inputs to the slope off Walvis Bay. However, the mode and sorting of each end-member were fixed by the model (Weltje, 1997; Prins and Weltje, 1999, Stuut et al., 2002), potentially preventing the “dust proxy” from expressing the overall amplitude changes of wind velocity.

Here, we investigate the upwelling response to past atmospheric forcing by comparing SSTs changes with variations in grain-size of low-atmospheric dust, recorded on the upper slope off Lüderitz. Using a simple statistical model, we define a lithogenic proxy that we

believe as being highly sensitive to wind-strength variations. Additionally, the near shore alkenone signal is compared with off shore SSTs (MD962086), in order to constrain occurrences and intensities of poleward warm water intrusion which potentially affected the coastal Benguela region (Kirst et al, 1999 ; Jansen et al., 1996).

2. Aeolian dynamics and lithogenic supply to the sea

The regional wind fields are generated by the pressure gradient between the South Atlantic Anticyclone (SAA) and the South African high pressure cell (Shannon, 1985). The SET winds emanate from the eastern fringe of the SAA and blow along shore, above the Namibian desert and coast (Fig. 1). The center of the South Atlantic high pressure cell shift seasonally from a coastal and southern location in summer (30°S, 5°W) to an offshore and northern location (26°S, 10°W) in winter (Van Loon, 1972). These atmospheric swings impact on the dynamics of the South African upwelling cells, promoting upwelling in the southern system (28-34°S) during summer and fall, and during winter and spring in the northern system (16-21°S) (Lutjeharms & Meeuwis, 1987). The SET winds are perennially consistent between 22 and 27°S and exert presently their maximal stress on the surface ocean in the area of Lüderitz (Shannon & Nelson, 1996). This allows active surface water cooling and fertilization of the Lüderitz cell throughout the year (Lutjeharms & Meeuwis, 1987; Summerhayes, 1995).

Wind measurements recorded by weather buoys and at weather stations indicate typical average wind velocity of 7,6 m.s⁻¹ (14 ms⁻¹ at maximum) near Lüderitz (Gründlingh, 1999) and between 5 and 15 m.s⁻¹ near Walvis Bay (Giraudeau et al., 2000). Maximal wind stress occur in April and October (Romero et al., 2002). SET winds are intermittently disrupted by transient northerly or westerly winds. Adiabatic winds blowing from the north-west (berg-winds) prevail during austral winter (Shannon & Nelson, 1996), resulting in the interruption (or weakening) of the upwelling process.

The terrigenous fraction of the Namibian slope sediments is constituted either by aeolian dust and by hemipelagic mud resuspended from the shelf or delivered by rivers as nepheloid plumes (Bremner & Willis, 1993; Gingele, 1996; Stuut et al., 2002; Christensen *et al.*, 2002; Bayon *et al.*, 2003). The Orange river is the major supplier of fluvial sediments to the area, but most of the particles remain trapped on the shelf (Rogers and Bremner, 1991). Sediments winnowed from the broad Orange shelf spread throughout the slope by nepheloid sedimentation (Stuut et al., 2002) and are usually fine-grained. At present, SET and berg

winds alternatively dominate aeolian transport in the Benguela region. Berg winds efficiently carry dust and sand from the northern Namib desert and the Kuiseb dry riverbed to the ocean (Christensen et al., 2002 ; Stuut et al., 2002; Shannon and Nelson, 1996). However, these adiabatic winds occur intermittently during the year. In contrast, SET winds are a year-round feature and are usually considered as the main transporting winds (Shi et al., 2000; Stuut, 2001). Nevertheless, whether or not berg winds dust supply to the sea can be neglected remains to be clarified.

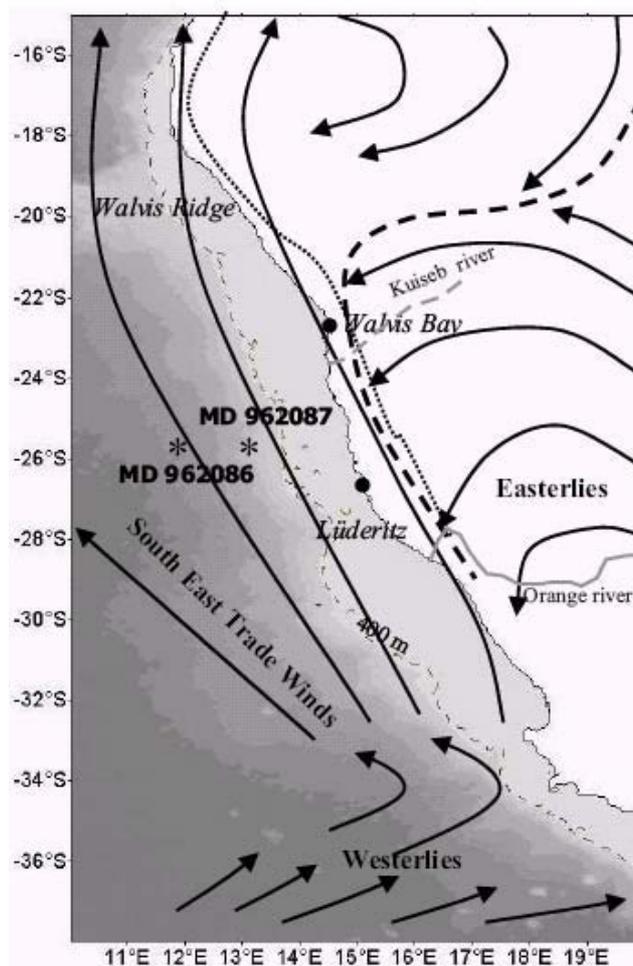


Fig. 1 : Map of South-East Atlantic and South-western Africa showing core sites and January surface wind stream lines. Black ligne, wind discontinuity in austral summer ; Dashed ligne, wind discontinuity in austral winter (after Leroux, 1983).

3. Methods

The two cores studied were recovered in 1996 on the R/V *Marion Dufresne* during the NAUSICAA cruise. The core MD962086 (25.81°S, 12.13°E) was retrieved from the lower slope, at 3606 m water depth while MD962087 (25.6°S, 13.38°E) locates on the upper slope,

at 1029 m water depth (Fig. 2). The main sedimentary constituent is calcium carbonate, followed by biogenic opal, clays and organic matter. Average quartz and feldspar contents are under 2 wt %.

The stratigraphy of MD962086 is based on oxygen isotope analyses of the benthic foraminifera *Cibicidoides wuellerstorfi* (Bertrand et al., 2003). These records were correlated with the normalized SPECMAP standard record (Imbrie et al., 1984). Because of intense carbonate dissolution, foraminifera-based isotopic stratigraphy of MD962087 was not possible. Over the last 40 kyr, the stratigraphy for MD962087 is based on seven AMS ^{14}C dates determined on tests of mixed planktic foraminifers (Arizona AMS facility, USA and Gif, France) and given in table 1. We applied a 400 years reservoir correction to the dates and converted them into calendar ages by polynomial calibration with Calib 4.3 program (Stuiver et al., 1998). As previously described in Pichevin et al. (in press), the age model for the older part was obtained by correlating TOC and CaCO_3 records from MD962087 with those of MD962098, MD962086 and SSTs from MD962087 and GEOB 1712-4 (Walvis Bay, 998m water depth) published in Kirst et al. (1999).

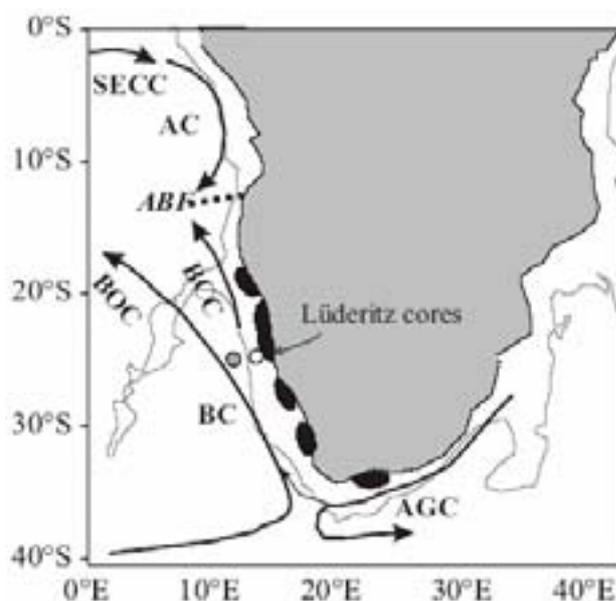


Fig. 2 : Map of South Africa, South Atlantic and South Indian Oceans showing surface currents. BC, Benguela Current; BOC, Benguela Ocean Current; BCC, Benguela Coastal Current; AC, Angola Current; AGC, Agulhas Current; ABF, Angola Benguela Front. Black areas, coastal upwelling cells. Grey ligne, 2000 m water depth isobath.

The sea surface temperature (SSTs) estimates are based on alkenone measurements. Long-chain tri-unsaturated ketones were extracted and analysed by gas chromatography (Villanueva, unpublished). The U_{37}^K values were converted into temperatures by applying the

calibration equation of Prah et al. (1988). SSTs were estimated with a resolution of 1 to 10 kyr depending on the core and the time slice.

Reference	Depth bsf (cm)	AMS Age (yrs)	Error (yrs)	Species	Calendar Age (yrs)
101 217	2	5,820	80	Mixed plankton	6,177
101 218	199	10,150	90	Mixed plankton	11,009
AA47 704	366	11,336	75	Mixed plankton	12,738
101 219	450	13,890	120	Mixed plankton	15,843
AA47 703	654	20,220	150	Mixed plankton	23,371
101 220	719	26,100	260	Mixed plankton	30,148
101 221	869	35,010	570	Mixed plankton	40,019

Table 1 : Radiocarbon dates (MD962097)

Grain-size analyses were performed on the shallow core sediments (MD972087), both on the bulk and on the detrital fraction, although only the latter results are presented here. In order to isolate the terrigenous inorganic material, carbonates, OM and biosilica were successively dissolved by using HCl (at 20°C), H₂O₂ (30% at 50°C during 3 to 4 days) and NaOH (30% at 80°C during 6-8 hours). Microscopic observations of smear slides showed that the biogenic constituents were properly removed by the chemical treatment. The grain-size distribution of the remainder was analysed with a Malvern Mastersizer. Measurements were conducted with an average resolution of about 700 years.

Quartz content (Q wt%) was measured at the Museum National d'Histoire Naturel in Paris by using Infrared Spectrometry (FTIR) on a Perkin Elmer Spectrometer 16 PC, in accordance with Bertaux et al. (1998). Bulk sediment samples were ground in fine particles (under 2 µm diameter) at 0°C. For each sample, a precise amount (2,5 +/- 10⁻³ mg) of ground sediment was blent into KBr powder. This mixture was then analysed in the form of pellets prepared owing to a vacuum press. The pellets were previously dried at 110°C in order to remove water molecules from the highly hydrophilic KBr particles. Quartz contents were calculated by comparing the absorption band intensities to standards. Mass accumulation rate was calculated as following:

$$\text{MAR Q (g.cm}^{-2}\text{.kyr}^{-1}) = \text{Q (wt\%)} * \text{SR (cm.kyr}^{-1}) * \text{DBD (g.cm}^{-3}) / 100,$$

where SR is the sedimentation rate calculated between two identified isotopic events or radio carbon dates and DBD is the dry bulk density based on the MST signals measured on board.

4. The wind-strength proxy

On average, 95 % of the lithogenic samples display bimodal grain-size distributions (Fig. 2), suggesting that the detrital sediments from the upper slope are formed, at least, by two overlapping components. The fine mode is relatively invariant throughout the whole core, whereas the coarse mode show rapid, large amplitude changes. A simple statistical model was applied to separate the coarse fraction from the fine fraction, and hence, to better describe the main features of each component, mode (μ) and sorting (σ) (Fig. 3 and 4). We postulated that the observed grain-size spectra represent the sum of two statistical functions, the parameters of both functions being calculated for each sample, within a range of probable solutions, in order to fit the measured grain-size curve. Among the different mathematic laws commonly found in natural grain-size distributions, we applied the symmetrical Lognormal function. Although the application of this function is not perfectly appropriate in cases of skewed distributions as those of aeolian dust (Sun *et al.*, 2001), the correlation coefficient between the observed and calculated curves is greater than 0.95 (Fig. 3). The modelled coarse component shows consistently good sorting and its mode varies largely downcore from 14 to 75 μm . The fine component is poorly sorted and its mean grain-size ranges typically between 4 and 10 μm .

In Figure 3 are compared a typical grain-size spectrum of terrigenous sediments and present-day Namibian dust (from Stuut *et al.*, 2002). The grain-size distribution of the Namibian dust appears clearly asymmetrical and bimodal. Sun *et al.* (2002) showed that the aeolian dust component of the Northern Chinese Loess Plateau is also bimodal, and once numerically partitionned, results in two sub-components, a fine one and a coarse one. Coarse aeolian sediments (silt and fine sand) are generally transported at low altitude in the atmosphere by short-suspension episodes while the fine-grained fraction is rather carried by upper level flows and stems from distant sources (Pye, 1995). Mode and sorting of these both fractions are similar to those of the Namibian dust. We thus assume that the coarse end-member modelled here represents the short-suspension time particles transported by the lower atmospheric wind field. The finest wind-borne dust fraction is thought to overlap the muddy hemipelagic component and is not distinguished by the model. Moreover, we suggest that both fractions underwent similar sorting and winnowing processes during settling in the water column, further hampering their numerical partitioning.

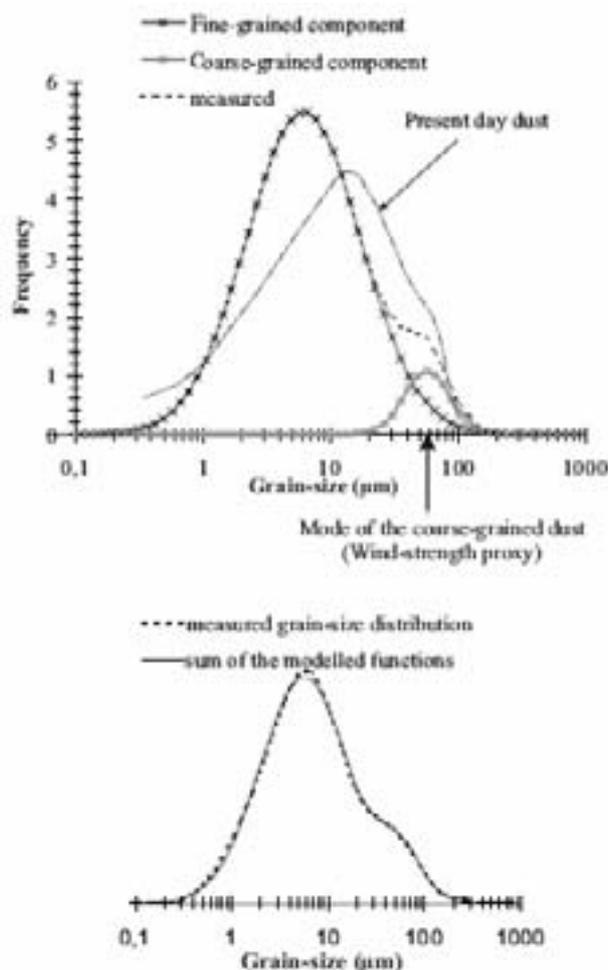


Fig. 3: Upper Graph, partitioning of a typical grain-size distribution in two components corresponding to normal functions and comparison with present day dust distribution (Stuut et al., 2002). Lower graph, comparison between measured data and modelled fitting function of a typical lithogenic grain-size distribution (r^2 is greater than 0.95 in average).

Stuut et al. (2002), in a previous study of South Atlantic dust grain-size distribution, were yet able to differentiate the fine- and the coarse-grained aeolian populations by using end-member modelling. The authors used the ratio between both aeolian end-member contributions to assess wind strength changes. However, considering that fine- and coarse-grained dust are transported respectively from distal and proximal source areas, either/both, at different altitudes or/and by different duration processes, we consider that this ratio does not suitably reflect the low altitude wind strength variations, and we will rather use the grain-size of the coarse-grained dust in this paper. Low-level trade winds are the major driving force for coastal upwelling, which we intended to specifically address. Although our model is unable to calculate the relative amount of dust and hemipelagic mud in the sediment (and hence, aridity

variations), the mode of the coarse component can reliably be used as a proxy for wind-strength variations, coarser modes corresponding to windier conditions in the low atmosphere.

5. Upwelling dynamics: paleowind and SST records

The wind-stress variations recorded in MD962087 (Fig. 5) agree relatively well with previous works conducted in Walvis Bay sediment cores (Shi *et al.*, 2000 ; Jahn *et al.*, 2003). Over the last 190 kyr, windier conditions at low altitudes characterize cold periods and especially isotopic stages 4 and early 3. During substage 6.5, the mean grain-size is at its minimum, suggesting particularly calm atmospheric conditions during a glacial period.

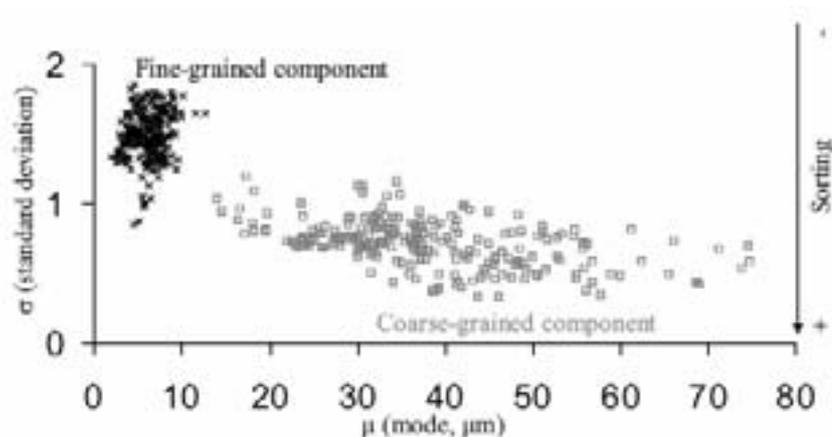


Fig. 4 : mode (μ) and sorting (σ) of both unmixed components.

The SST record of MD962087 and the wind-strength oscillations closely covary, except for early isotopic stage 6 (Fig. 5). Over the other periods (isotopic stage 5, for example), slight mismatches between both records are apparently due to differences in sampling intervals. Both long term (tens of kyr) and short term (thousands of years) variations are well correlated. This suggests that, overall, the near-shore SSTs, ie, annually averaged temperatures of the mixed surface layer over the upper slope (Kirst *et al.*, 1995), are primarily controlled by the wind-strength through the upwelling activity. Whether or not the dusts were brought to the ocean by the SET winds that set the upwelling in motion is a matter of debate. Shi *et al.* (2000) and Stuut *et al.* (2002) consider that the SET are the main transporting winds. Conversely, Christensen *et al.* (2002) argue that aeolian dust was rather transported to the ocean by the winter adiabatic winds, the bergwinds, in accordance with the recent observations of Shannon and Nelson (1996). Because upwelling activity (SSTs) and dust

grain-size vary in tandem over the last 160 kyr, we propose that the coarse-grained particles are mainly supplied by the SET winds. Aeolian dusts transported by the berg winds during austral winters neither contribute in a large proportion to the sedimented lithogenic fraction, nor affect the grain-size distribution of the coarse-grained component.

Coarse grained dust is mainly constituted by quartz particles, as revealed by light microscopy observations. Decoupling between quartz accumulation rates and grain-size is obvious, especially during isotopic stages 3, 4 and 6 (Fig. 5). The amount of quartz supplied to the ocean is not only controlled by the transport capacity of winds. Increased continental aridity is supposed to be accompanied by enhanced dust flux to the ocean (Rea, 1994 and references there in). However, Late Quaternary record of aridity in Western South Africa indicates that glacial periods were more humid than interglacial ones (Stuut et al., 2002). As a result, aridity changes can not be responsible for the quartz accumulation rate maxima recorded during glacial isotopic stages 2 and 6. As the prevailing winds parallel the coast line, only a small proportion of the aeolian particles are able to reach the Namibian slope. Thus, changes in wind direction over time (from mainly meridional to more zonal) might promote off shore transport of dust. Schneider et al. (1995) estimated that SET wind zonality in South Western Africa was enhanced during periods of low latitude summer insolation minima in the Northern Hemisphere. More over, episodes of increased wind-borne pollen influx to the ocean off Walvis Bay were interpreted as resulting from enhanced wind zonality in combination with wind strengthenings (Shi et al., 2000). We assume that the flux of quartz particles supplied to the upper slope off Lüderitz reflects changes in both intensity and direction of the low atmospheric winds. Wind zonality was particularly strong during early isotopic stage 6 and weak throughout late isotopic stage 3, resulting in low quartz accumulation rates despite intense winds.

6. Warm water intrusion in the coastal Benguela system

The SST record of the off-shore core MD962086 is weakly correlated with the wind-stress record of MD962087. Past temperatures are high during the Holocene (up to 17°C) and the penultimate interglacial (20°C) and equally low during stages 2, 3, 4 and the whole stage 6, the amplitude of glacial-interglacial SST changes being > 7°C. This glacial/interglacial

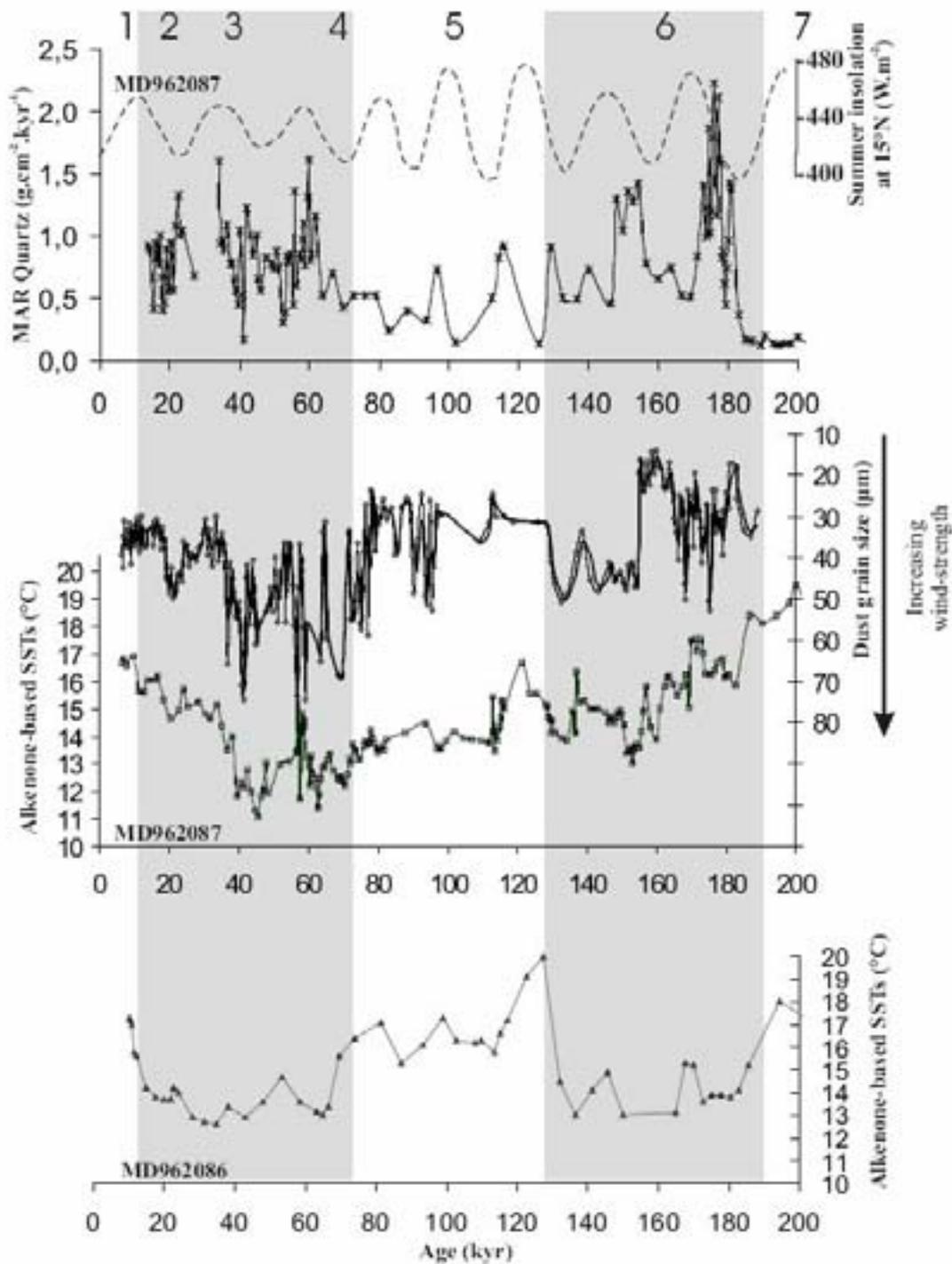


Fig. 5 : From the top, mass accumulation rate of aeolian quartz compared to summer insolation variations at 15°N , coarse-grained dust diameters recorded in MD962087, compared with alkenone-based SSTs of MD962087 and MD962086. The accumulation rates are not shown for the Holocene because of sediment expansion at the top of the cores during retrieval which makes the values unrealistic. Glacial isotopic stages 2-4 and 6 are shown by grey strips.

pattern is comparable to open ocean records from the North Atlantic (Calvo *et al.*, 2001) and Southern Oceans (Mashiotta *et al.*, 1999) and, likewise, from off shore Walvis Bay (Kirst *et al.*, 1999). This suggests that the SSTs off shore Lüderitz are mainly regulated by global climatic variations, although cold water eddies and filaments extensions related to the upwelling activity may also contribute to the surface water mass and induce additional, but limited, temperature changes.

During stage 2, late stage 3 and early stage 6, past SSTs recorded in the near-shore core are warmer by up to 2°C than those estimated from the off-shore core at the same period. This SST “anomalies” were also reported in Walvis Bay (23°S) by Kirst *et al.* (1999) for the last glacial period. The author interpreted the high near shore temperatures as the result of sporadic southward intrusions of coastal tongues originating from the warm Angola current (AC). Such El niño-like events were explained by invoking the southward displacement of the Angola Benguela Front (ABF) up to 17°S during the interglacials and the anomalous glacials, ie, the late stage 3 and the LGM (Jansen *et al.*, 1996). Recent observations reveals that, at the end of southward intrusion, the ABF is pushed back to its mean latitude by extending northward the domain of coastal upwelling formation rather than strengthening the advection of cold Benguela water (Mohrholz *et al.*, 2001). Atmospheric circulation, by setting the surface waters in motion, thus determines the position of ABF. As a result, during stage 2 and late stage 3, weakening of the wind strength probably allowed warm water from the Angola dome to enter the coastal Benguela region and caused the observed SST anomalies.

Mismatches between the wind-strength proxy and the near shore SST record are observed during early stage 6, the full interglacial 5.5 and the Holocene. SST maxima occurring during the full interglacials are likely related to higher surface temperature of the global ocean superimposed to more calm atmospheric conditions. A growing body of evidence indicates that both at high and low latitudes, SSTs were warmer during full interglacials by 5 to 6°C compared to glacial times (Mashiotta *et al.*, 1999; Crowley, 2000 and references there in; Gersonde *et al.*, 2003). Those high SSTs prevailing along the coast during seasons of weak upwelling probably contributed to the increase of annually averaged SST recorded by the alkenones in the sediments.

Between 160 and 190 kyr, the surface Angola current displayed extremely warm SSTs (Schneider *et al.*, 1995). The southward penetration of warm waters in the area of Lüderitz potentially constitute an explanation for the SST maxima observed during stage 6.6. Schneider *et al.* (1995) proposed that enhancement in the wind-field zonality around 180 kyr

resulted in a northwesterly deflection of the BC. In turn, warm Angola waters were able to move southward without necessarily implying drastic wind-stress reduction. As a result, in spite of warm SSTs over the upper slope, the upwelling activity during early stage 6 may have been intense, yielding to high productivity conditions (Little et al., 1997). Thus, except during early isotopic stage 6, near shore SSTs are primarily controlled by wind-strength. Overall, episodes of intense upwelling occurred during periods of enhanced wind strength.

7. Conclusions

We reconstructed past variations of low-level wind strength by measuring coarse-grained dust diameters. The close correlation between near shore SST changes and our proxy (1) validate the use of dust-grain size as a tracer of paleowind transport capacity in proximal marine environment and (2) vouch for the causal link between wind-stress and upwelling intensity over the long term. With the exception of early stage 6 (when wind zonality was at its maximum), wind-strength variations are able to explain most of the SST amplitude changes. Mean grain-size of coarse aeolian dust, hence, constitutes a reliable proxy for upwelling intensity.

Acknowledgments

Financial support was provided by the ECLIPSE (CNRS) and GDR “Marges” (TFE) programs. The cores were retrieved during NAUSICAA cruise (IMAGE II) with the R/V Marion Dufresne. In this regard, we are grateful to IPEV and Yvon Balut. We particularly acknowledge J. Villanueva for giving us the liberty of publishing the SSTs estimates. The authors are grateful to G. Chabaud, who patiently performed the grain-size measurements, N. Janati-Idrissi for analytical support and R. Schneider for discussions.

References

- Bayon, G., German, C. R., Nesbitt, R. W., Bertrand, P., Schneider R. R., 2003. Increased input of circumpolar deep water-borne detritus to the glacial SE Atlantic Ocean. *Geochem. Geophys. Geosys.* 4.
- Berger, W. H., Wefer, G., 2002. On the reconstruction of upwelling history: Namibia upwelling in context. *Mar. Geol.* 180, 3-28.
- Bertaux, J., Fröhlich, F., and Ildefonse, P., 1998. Multicomponent analysis of FTIR spectra: quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments. *Jour. Sedim. Res.*, 68, 4440-447.
- Bertrand, P., Pedersen, T. F., Schneider, R., Shimmiel, G., Lallier-Vergès, E., Disnar, J. R., Massias, D., Villanueva, J., Tribouillard, N., Huc, A. Y., Giraud, X., Pierre, C., Venec-Peyre, M. T., 2003. Organic-

- rich sediments in ventilated deep-sea environments: Relationship to climate, sea level, and trophic changes. *Jour. Geophys. Res.-Oceans* 108(C2).
- Bremner, J. M., Willis, J. P., 1993. Mineralogy and Geochemistry of the Clay Fraction of Sediments From the Namibian Continental-Margin and the Adjacent Hinterland. *Mar. Geol.* 115, 85-116.
- Calvo, E., Villanueva, J., Grimalt, J. O., Boelaert, A., Labeyrie, L., 2001. New insights into the glacial latitudinal temperature gradients in the North Atlantic. Results from U_k^{37} sea surface temperatures and terrigenous inputs. *Earth and Plan. Sci. Letters* 188, 509-519.
- Chapman, P. and Shannon, L.V., 1987. Seasonality in the oxygen minimum layers at the extremities of the Benguela system. *S. Afr. Journ. Mar. Sci.* 5, 51-62.
- Christensen, B. A., Kalbas, J. L., Maslin, M., Murray, R. W., 2002. Paleoclimatic changes in southern Africa during the intensification of Northern Hemisphere glaciation: evidence from ODP Leg 175 Site 1085. *Mar. Geol.* 180, 117-131.
- Clemens, S. C., 1998. Dust response to seasonal atmospheric forcing: Proxy evaluation and calibration. *Paleoceanography* 13, 471-490.
- Clemens, S. C., Prell, W. L., 1990. Late Pleistocene variability of Arabian sea summer monsoon winds and continentale aridity: eolian records from the lithogenic component of deep-sea sediments. *Paleoceanography* 5, 109-145.
- Crowley, T. J., 2000. CLIMAP SSTs re-revisited. *Clim. Dynamics* 16, 241-255.
- Dittmar, T., Birkicht, M., 2001. Regeneration of nutrients in the northern Benguela upwelling and the Angola-Benguela Front areas. *S. Afr. Journ. Sci.* 97(5-6), 239-246.
- Gersonde, R., Abelmann, A., Brathauer, U., Becquey, S., Bianchi, C., Cortese, G., Grobe, H., Kuhn, G., Niebler, H. S., Segl, M., Sieger, R., Zielinski, U., Futterer, D. K., 2003. Last glacial sea surface temperatures and sea-ice extent in the Southern Ocean (Atlantic-Indian sector): A multiproxy approach. *Paleoceanography* 18(3).
- Gillette, D.A., Blifford, D.A., Fryear, D.W., 1974. The influence of wind velocity on size distributions of soil wind aerosols. *Journ. Geophys. Res.* 79, 4068– 4075.
- Gingele, F. X., 1996. Holocene climatic optimum in southwest Africa - Evidence from the marine clay mineral record. *Palaeogeog. Palaeoclim. Palaeoeco.* 122, 77-87.
- Giraudeau J., Bailey, G. W., Pujol, C., 2000. A high-resolution time-series analyses of particle fluxes in the Northern Benguela coastal upwelling system: carbonate record of changes in biogenic production and particle transfer processes. *Deep-Sea Res. Part Ii-Topical Studies in Oceanography* 47, 1999-2028.
- Gründlingh, L. M., 1999. Surface currents derived from satellite-tracked buoys off Namibia. *Deep-sea Res. II* 46, 453-473.
- Imbrie, J., Hays, J. D., Martinson, D. G., McIntyre, A., Mix, A. C., Morley, J. J., Pisias, N. G., Prell, W. L., Shackleton, N. J., 1984. The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}O$ record. In : Berger, A., Imbrie, J., Hays, J., Kukla, G., Saltzman, B. (Eds.), *Milankovitch and Climate*. Reidel, Dordrecht, pp. 269–305.
- Jahn, B., Donner, B., Muller, P. J., Rohl, U., Schneider, R. R., Wefer, G., 2003. Pleistocene variations in dust input and marine productivity in the northern Benguela Current: Evidence of evolution of global glacial-interglacial cycles. *Palaeogeog. Palaeoclim. Palaeoeco.* 193, 515-533.

- Jansen, J. H. F., Ufkes, E., Schneider, R. R., 1996. Late Quaternary movements of the Angola-Benguela Front, SE Atlantic, and implications for advection in the equatorial ocean. In: Wefer, G., Berger, W. H., Siedler, G., Webb, D. J. (Eds.), *The South Atlantic: Present and Past Circulation*. Springer, Berlin, pp. 553-575.
- Kirst, G. J., Schneider, R. R., Müller, P. J., von Storch, I., Wefer, G., 1999. Late Quaternary temperature variability in the Benguela Current System derived from alkenones. *Quat. Res.* 52, 92-103.
- Lass, H. U., Schmidt, M., Mohrholz, V., Nausch, G., 2000. Hydrographic and current measurements in the area of the Angola-Benguela Front. *Journ. Physic. Ocean.* 30, 2589-2609.
- Little, M. G., Schneider, R. R., Kroon, D., Price, B., Bickert, T., Wefer, G., 1997. Rapid palaeoceanographic changes in the Benguela Upwelling System for the last 160,000 years as indicated by abundances of planktonic foraminifera. *Palaeogeog. Palaeoclim. Palaeoeco.* 130, 135-161.
- Little, M. G., Schneider, R. R., Kroon, D., Price, B., Summerhayes, C. P., Segl, M., 1997. Trade wind forcing of upwelling, seasonality, and Heinrich events as a response to sub-Milankovitch climate variability. *Paleoceanography* 12, 568-576.
- Lutjeharms, J. R. E., Meeuwis, J. M., 1987. The extent and variability of South-East Atlantic upwelling. *S. Afr. Journ. Mar. Sci.* 5, 51-62.
- Lutjeharms, J. R. E., Valentine, H. R., 1987. Water types and volumetric considerations of the South-East Atlantic upwelling regime. *S. Afr. Journ. Mar. Sci.* 5, 63-71.
- Mashiotta, T. A., Lea, D. W., Spero, H. J., 1999. Glacial-interglacial changes in Subantarctic sea surface temperature and delta O-18-water using foraminiferal Mg. *Earth and Plan. Sci. Letters* 170, 417-432.
- Mohrholz, V., Schmidt, M., Lutjeharms, J. R. E., 2001. The hydrography and dynamics of the Angola-Benguela Frontal Zone and environment in April 1999. *S. Afr. Journ. Sci.* 97, 199-208.
- Prahl, F. G., Muehlhausen, L. A., Zahnle, D. L., 1988. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2303-2310.
- Prins, M.A., Weltje, G.J., 1999. End-member modelling of siliciclastic grain-size distributions: the Late Quaternary record of eolian and fluvial sediment supply to the Arabian Sea and its paleoclimatic significance. In: Harbaugh, J. et al. (Eds.), *Numerical Experiments in Stratigraphy: Recent Advances in Stratigraphic and Sedimentologic Computer Simulations*. SEPM Special Publication 62, Society for Sed. Geol., pp. 91-111.
- Pye, K., 1995. The nature, origin and accumulation of loess. *Quat. Sci. Rev.* 14, 653-667.
- Rea, D. K., 1994. The Paleoclimatic Record Provided By Eolian Deposition in the Deep-Sea - the Geologic History of Wind. *Rev. of Geophys.* 32, 159-195.
- Rogers, J., Bremner, J. M., 1991. The Benguela Ecosystem .7. Marine-Geological Aspects. *Ocean. Mar. Biol.* 29, 1-85.
- Romero, O., Boeckel, B., Donner, B., Lavik, G., Fischer, G., Wefer, G., 2002. Seasonal productivity dynamics in the pelagic central Benguela System inferred from the flux of carbonate and silicate organisms. *Journ. Mar. Systems* 37, 259-278.
- Schneider, R. R., Müller, P. J., Ruhland, G., 1995. Late Quaternary Surface Circulation in the East Equatorial South-Atlantic - Evidence From Alkenone Sea-Surface Temperatures. *Paleoceanography* 10, 197-219.

- Shannon, L.V., Nelson, G., 1996. The Benguela: large scale features and processes and system variability. In: Wefer, G. et al. (Eds.), *The South Atlantic Ocean, Present and Past Circulation*. Springer, Berlin, pp. 163-210.
- Shi, N., Schneider, R., Beug, H. J., Dupont, L. M., 2001. Southeast trade wind variations during the last 135 kyr: evidence from pollen spectra in eastern South Atlantic sediments. *Earth and Plan. Sci. Letters* 187, 311-321.
- Stuiver, M., Reimer, P. J., Bard, E., Beck, J. W., Burr, G. S., Hughen, K. A., Kromer, B., McCormac, G., Van der Plicht, J., Spurk, M., 1998. INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon* 40, 1041-1083.
- Stuut, J. B. W., Prins, M. A., Schneider, R. R., Weltje, G. J., Jansen, J. H. F., Postma, G., 2002. A 300-kyr record of aridity and wind strength in southwestern Africa: inferences from grain-size distributions of sediments on Walvis Ridge, SE Atlantic. *Mar. Geol.* 180, 221-233.
- Summerhayes, C. P., Kroon, D., Rosell-Mele, A., Jordan, R. W., Schrader, H.-J., Hearn, R., Villanueva, J., Grimalt, J. O., Eglinton, G., 1995. Variability in the Benguela Current upwelling system over the past 70,000 years. *Progr. Ocean.* 35, 207-251.
- Sun, D. H., An, Z. S., Su, R. X., Wu, X. H., Wang, S. M., Sun, Q. L., Rea, D. K., Vandenberghe, J., 2001. Mathematical approach to sedimentary component partitioning of polymodal sediments and its applications. *Progr. Natural Sci.* 11, 374-382.
- Sun, D. H., Bloemendal, J., Rea, D. K., Vandenberghe, J., Jiang, F. C., An, Z. S., Su, R. X., 2002. Grain-size distribution function of polymodal sediments in hydraulic and aeolian environments, and numerical partitioning of the sedimentary components. *Sed. Geol.* 152, 263-277.
- Van Loon, H., 1972. Pressure in the southern hemisphere. In: Newton, C.W. (Ed.), *Meteorology of the Southern Hemisphere*. Am. Meteo. Soc. Meteorological Monographs 13, 59-86.
- Villanueva, J., Grimalt, J. O., 1997. Gas chromatographic tuning of the U_k^{37} paleothermometer. *Anal. Chem.* 69, 3329-3332.
- Weltje, G., 1997. End-member modelling of compositional data: Numerical-statistical algorithms for solving the explicit mixing problem. *J. Math. Geol.* 29, 503-549.

Apendice

Normal function equation :

$$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left[\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]},$$

Chapitre 4. Nitrogen cycling on the Namibian shelf and slope over the last two climatic cycles: Local and global forcings

Laetitia Pichevin*, Philippe Martinez, Philippe Bertrand, Jacques Giraudeau, Ralph Schneider
Université Bordeaux I - Département de Géologie et Océanographie, UMR-CNRS 5805, 33405 Talence Cedex,
France

*Corresponding author. tel: +33-5-40008960, fax: +33-5-40000848

mail address: l.pichevin@epoc.u-bordeaux1.fr

(submitted to *Paleoceanography*)

Abstract

We interpret the $\delta^{15}\text{N}$ signals of organic matter in three cores distributed from the upper to the lower continental slope of Namibia (25°S) as reflecting an interplay of changes in local nitrogen cycling, regional water mass advection and denitrification during the last 250 kyr. Detrital grain-size distributions and SST records were used as proxies for wind strength and upwelling dynamics, respectively, and TOC and MAR Corg values as indicators of paleoproduction. The upper slope core displays a highly variable $\delta^{15}\text{N}$ signal without obvious glacial-interglacial variability, whereas the lower slope cores display low $\delta^{15}\text{N}$ during cold periods and high $\delta^{15}\text{N}$ during climatic optima. This dissimilarity results from the segregation of the upwelling structure in two cells, decoupling nutrient dynamics of the shelf from those beyond the shelf-edge. We hypothesize that upwelled waters of the coastal cell were always nitrate replete, irrespective of wind-strength and upwelling, though regenerated production may be more intense during sea level high-stands. Changes in nutrient availability in the shelf-edge cell waters may be partly mediated by the strength and zonality of the wind, impacting off-shore productivity, though this cannot explain the full range of variability. Positive $\delta^{15}\text{N}$ peaks during full interglacial periods, namely stages 7.5, 5.5 and 1, are concurrent with $\delta^{15}\text{N}$ maxima from other upwelling systems adjoining OMZs. We suggest that increased intrusion of Agulhas waters in the Benguela current in combination with enhanced denitrification in the North Indian Ocean at these times impacted the marine nitrogen budget in the South African upwelling system by depleting the Eastern South Atlantic Central Water (ESACW) in nitrate.

1 Introduction

The Benguela upwelling system (BUS) is considered to have played a significant role as a carbon sink, especially since the closing of the Central American Isthmus, about 3 Myrs ago [Hay and Brock, 1992]. At present, it is the most productive eastern boundary current [Carr *et al.*, 2002]. Whether the local productivity in the past was mainly new production or related to processes of nutrient recycling is a tricky issue. Solving this question is, however, an essential prerequisite for estimates of the net CO₂ pumping attributable to this upwelling through the past and, ultimately, for forecasts of the future climate changes. In this regard, the mechanisms that control the local nutrient budget (nutrient loss, supply, utilization and recycling) and their variations with climate changes must be addressed. To date, only few studies deal with the crossshore distribution of nutrients in surface water of the modern BUS [Dittmar and Birkicht, 1999; Tyrell and Lucas, 2002; Holmes *et al.*, 2002]. Fewer still are those which attempt to reconstruct past variations of the surface nutrient inventory [Holmes *et al.*, 1999] from near shore to offshore locations [Lavik, 2001].

In this study, we intend to untangle the $\delta^{15}\text{N}$ signals of three sediment cores distributed from the upper to the lower continental slope of Namibia in order to assess changes in marine nitrogen inventory during the last 240 kyrs. In the ensuing discussion, we have used detrital grain-size distribution and SST records as additional proxies for wind strength and upwelling intensity, respectively, and TOC and MAR Corg values as paleoproductivity indicators.

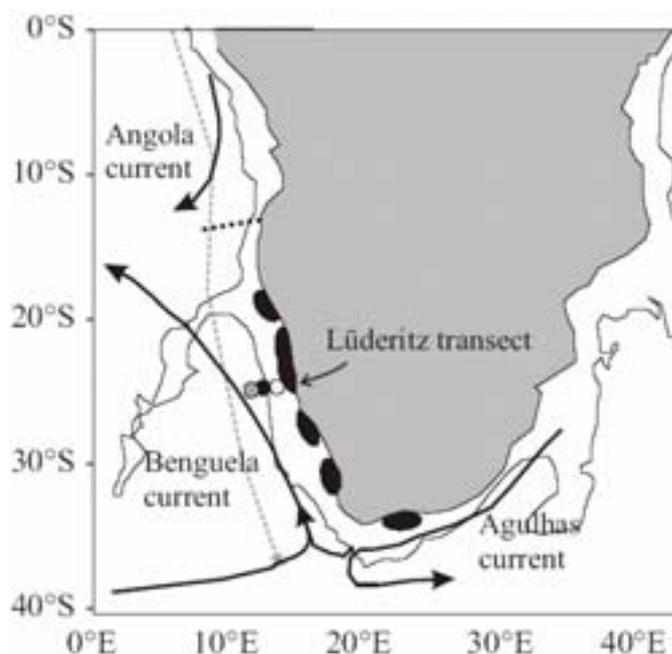


Figure 1 : Schematic surface circulation around South Africa and core sites. The profile shown in Figure 2 is represented by a grey dashed line.

A strong discrepancy between the deep, off shore and shallow, near shore $\delta^{15}\text{N}$ records is interpreted as resulting from the segregation of the upwelling structure in two cells, decoupling nutrient dynamics over the shelf from those beyond the shelf edge. The $\delta^{15}\text{N}$ signal of the coastal cell seems unrelated to the wind strength, and those of the shelf edge cell are only partly related to the wind conditions. These results suggest that nutrient supply through the upwelling activity does not constitute the only driver of the $\delta^{15}\text{N}$ signals in the BUS, contrary to previous suggestions [Holmes *et al.*, 1999]. We suggest that processes of nutrient recycling, water mass advection and denitrification in the past were also involved in the marine nitrogen budget off Namibia.

2 The fate of the marine Nitrogen and the $\delta^{15}\text{N}$ signal

During the last two decades, nitrogen isotopes measurements have been used as the witness of the variations in the marine nitrogen cycle, at both local and global scales. The $\delta^{15}\text{N}$ of sedimentary organic matter (OM) results from the combination of several biochemical processes which tend to enrich or deplete the product in ^{15}N by discriminating against the heavy isotope.

The $\delta^{15}\text{N}$ of the global nitrate pool averages 5‰ [Sigman *et al.*, 1997]. This value represents the balance between inputs and sinks of marine nitrogen at a global scale, namely river supply, N_2 fixation, burial (following biological utilization) and denitrification [Brandes and Devol, 2002]. Fixation of atmospheric nitrogen by diazotrophic primary producers does not involve observable fractionation and $\delta^{15}\text{N}$ of the fixed nitrogen is close to 0‰ [Brandes *et al.*, 1998]. Meanwhile, in the near-absence of oxygen, water column denitrification transforms available nitrogen species to gaseous products, strongly discriminating against ^{15}N . As a result, in areas adjoining oxygen minimum zones (OMZs) in the Eastern Equatorial and Tropical North (ETNP) and South (ETSP) Pacific and the Indian ocean, very high $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ values are measured [Brandes *et al.*, 1998, Ganeshram *et al.*, 2000].

Although N-fixation can support productivity in some area, new production is mainly sustained by advection or upwelling of new nitrate to the euphotic zone. During phytoplankton blooms, nitrate uptake is accompanied by fractionation that leads to an enrichment in ^{14}N in the organic product. The phytoplankton biomass is thus depleted in ^{15}N by a factor of ε (fractionation factor) relative to the remaining nitrate pool which is symmetrically enriched in $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$. approximated by first-order Rayleigh fractionation kinetics.

As the nutrient-rich water is advected offshore, the available nitrate pool becomes progressively consumed by producers and its isotopic composition shows increasing $\delta^{15}\text{N}$ values. As a result, producers growing on the residual pool will incorporate a greater proportion of ^{15}N than producers directly growing in the upwelled source waters. Thus, for a given starting pool of nitrate, a larger degree of relative nutrient utilization will produce an enrichment of sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ [Wada, 1980; Mariotti *et al.*, 1982; Altabet and François, 1994; Martinez *et al.*, 2000]. Nevertheless, many others biochemical mechanisms can affect the $\delta^{15}\text{N}$ signal and complicate this apparently simple picture. The transfer of nitrogen through trophic levels generates incremental enrichment in ^{15}N of 2-4‰ at each grazing step [Minagawa and Wada, 1984; Montoya and McCarthy, 1995]. The more complex the food web is, the higher is the expected $\delta^{15}\text{N}$ of the sinking OM. The relative abundance of terrestrial and marine OM may also hamper the interpretation of the $\delta^{15}\text{N}$, since terrestrial organic compounds are generally depleted in ^{15}N compared to the marine particles [Sweeney and Kaplan, 1980]. Moreover, it has been reported that the degradation of OM in the water column, as well as early diagenesis, may alter the sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ signal [Altabet *et al.*, 1991; Francois *et al.*, 1993; Freudenthal *et al.*, 2001; Lehmann *et al.*, 2003, e.g.] although the isotope effect is still poorly-known.

3 Study area

The modern upwelling system related to the Benguela coastal current (BCC) has been extensively described in the literature [Lutjeharms and Meuwis, 1987; Peterson and Stramma, 1991; Shannon and Nelson, 1996; Giraudeau *et al.*, 2000, e.g.]. Among the seven upwelling cells distributed along the south-western African coast, the Lüderitz cell is noteworthy due to its central location (Figure 1). First, the south-eastern trade (SET) winds, resulting from the pressure gradient between the intertropical convergent zone (ITCZ) and the South Atlantic Anticyclone, are perennially consistent between 22 and 27°S. This allows the permanent activity of the Lüderitz cell throughout the year, ie, continuous surface water transport and substitution by nutrient-rich subsurface waters. SET winds presently exert their maximal strength on the surface ocean in the area of Lüderitz [Lutjeharms and Meuwis, 1987; Summerhayes *et al.*, 1995]. Second, the broad Orange river shelf located around 29°S drives the coastal water flow northwards along the isobaths. At the apex of the orange shelf (28°S), the topographical control ceases and the water is able to move cross-shore [Largier and Boyd, 2001]. These atmospheric and bathymetric conditions enable the formation of a

filamentous mixing domain streaming up to several hundreds of kilometers off shore Lüderitz. The continental margin platform is 120 km wide and the shelf-break is located at 400 m water depth. It is noteworthy that this deep shelf remained flooded during glacial low sea level stands in contrast to its northwest-African and west-American counterparts.

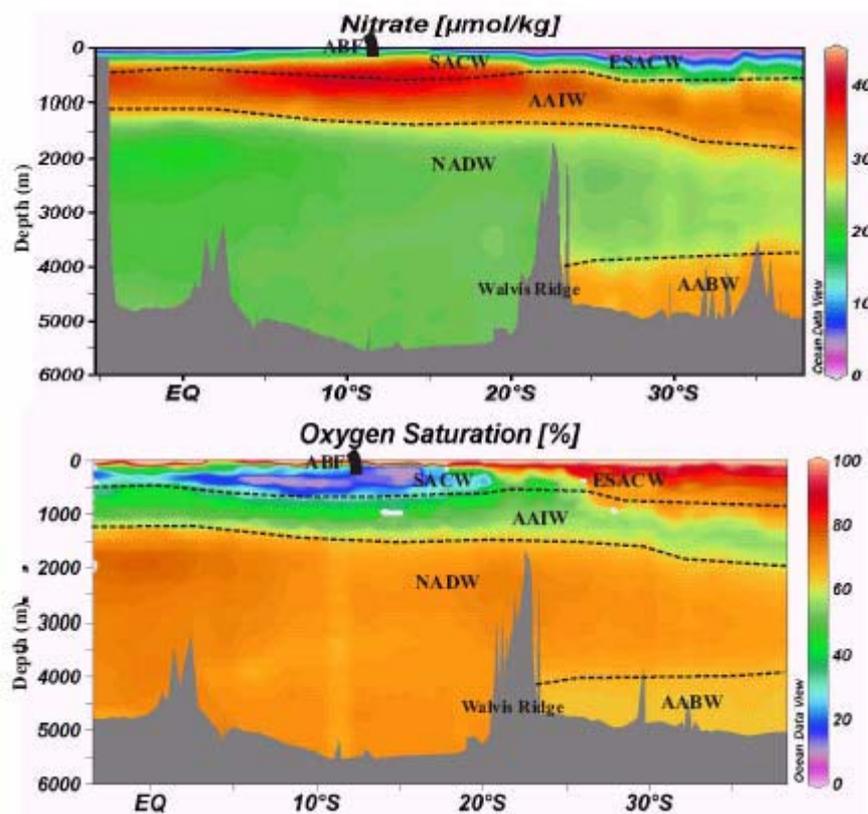


Figure 2 : Nitrate and Oxygen concentrations of the water masses (WOCE data, A13 profile). SACW (South Atlantic Central Water), ESACW (Eastern South Atlantic Central Water), AAIW (Antarctic Intermediate Water), NADW (North Atlantic Deep Water) and AABW (Antarctic Bottom Water).

The main water masses filling the South Eastern Atlantic basin are, from the bottom to the subsurface (Figure 2): the Antarctic Bottom Water (ABW), the North Atlantic Deep Water (NADW) and the Antarctic Intermediate Water (AAIW) originating both from the Agulhas rings and through the Drake passage [You *et al.*, 2003]. The overlying Eastern South Atlantic Central Water (ESACW) stems by sinking at the subtropical front and feeds in to the Benguela current (BC). The high oxygen content of these water masses allows the whole water column to be well ventilated, especially on the shelf where additional vigorous mixing occurs. However, rapid fluxes of OM, comparable to those supplying the Namibian slope and shelf, can lead to high oxidant demand, and hence, to the establishment of hypoxic to sulfidic conditions in the sediment [Morse and Emeis, 1992; Schulz *et al.*, 1994; Pichevin *et al.*, in

press] and, sporadically, in the overlying waters. *Dittmar and Birkicht* [2001] and *Tyrrell and Lucas* [2002] reported nitrogen deficits (based on the N:P-Redfield ratio) in the waters surrounding the shelf. They both attributed these losses to denitrification. Even though the water column is well ventilated, oxygen depletion may occur and likely cause the utilization of nitrate as electron acceptor for the remineralization of the sinking and sedimentary OM [Bailey, 1987], especially during blooms.

4 Methods

4.1. Samples and stratigraphy

The transect studied was recovered in 1996 on the R/V *Marion Dufresne* during the NAUSICAA cruise. The core MD962086 (25.81°S, 12.13°E) is located at 3606 m water depth and MD962098 (25.59°S, 12.63°E) at 2909 m water depth, both on the lower slope. MD962087 (25.6°S, 13.38°E) lies under 1029 m water depth, on the upper slope. The main constituent of the three cores is calcium carbonate, followed by biogenic silica, clays and organic matter. Quartz and feldspar contents are under 2 Wt. %.

The stratigraphies of MD962086 and 98 are based on oxygen isotope analyses of the benthic foraminifera *Cibicidoides wuellerstorfi* [Bertrand *et al.*, 2000]. These records were correlated with the normalized SPECMAP standard record [Imbrie *et al.*, 1984].

The stratigraphy of the younger part of MD962087 was given by seven AMS 14C dates (table 1) determined on tests of mixed planktic foraminifer [Pichevin *et al.* in press]. We applied a 400 years reservoir correction to the dates and converted them into calendar ages by using Calib 4.3 program [Stuiver *et al.*, 1998]. As previously described in Pichevin *et al.* [in press], the age model for the oldest part of the core results from the correlation between TOC and CaCO₃ records of MD962087 and those of MD962098, MD962086 and between SSTs of MD962087 and GEOB 1712-4 (off Walvis Bay, 998m water depth) published in Kirst *et al.* [1999].

4.2. Experimental

The nitrogen content and isotopic composition of MD962098 and 87 was analysed with a Micromass mass spectrometer at the DGO (University of Bordeaux), on the bulk sediment samples. The $\delta^{15}\text{N}$ of MD962086 has been measured at the University of British Columbia (Pedersen) with a Finnigan delta plus. Some samples of MD962086 were also analysed in Bordeaux to ensure comparability which was found to be within +/- 0,2‰. The

$\delta^{15}\text{N}$ and TOC measurements were performed at average sampling intervals of 1 kyrs. Apparent relative utilization of nitrate was estimated for the deep cores assuming first order fractionation kinetic in an open system, and by deriving the equation of *Atlabet and Francois* [1994]:

$$\delta^{15}\text{NO}_3^- (f) = \delta^{15}\text{NO}_3^- (f=1) - \varepsilon * \ln (f) \quad (1)$$

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{sed}} (f) = \delta^{15}\text{NO}_3^- (f) - \varepsilon \quad (2),$$

where f is the fraction of unutilized, remaining nitrate, $\delta^{15}\text{NO}_3^- (f=1)$ is the isotopic value of initial nitrate (5,5‰), $\delta^{15}\text{NO}_3^- (f)$ is the isotopic value of remaining nitrate and $\delta^{15}\text{N}_{\text{sed}} (f)$ is the isotopic value of sedimentary N (instantaneous product). We chose a fractionation coefficient of 5‰, based on recent observations [*Holmes et al.*, 1998].

TOC (wt%) was measured by elemental analyses (LECO). The mass accumulation rate of organic carbon was calculated as following:

$$\text{MARC}_{\text{org}} (\text{g.cm}^{-2}.\text{kyr}^{-1}) = \text{TOC (wt\%)} * \text{SR (cm.kyr}^{-1}) * \text{DBD (g.cm}^{-3}) / 100 \quad (3),$$

where SR is the sedimentation rate calculated between two identified isotopic events or radio carbon dates and DBD is the dry bulk density based on the MST signals measured on board the Marion Dufresne.

The sea surface temperature (SSTs) estimates are based on alkenone measurements. Long-chain unsaturated ketones were extracted and analysed by gas chromatography [*Villanueva*, unpublished] following the methodology described in *Villanueva and Grimalt* [1997]. The U_{37}^K values were converted into temperatures by applying the equation of *Prahl et al.* [1988]. SSTs were estimated with a resolution of 1 to 10 kyrs depending on the core and the time slice.

Grain-size analyses were only performed on the shallow core sediments, both on the bulk and on the detrital fraction. However, only the latter results are presented here with a sampling interval of about 700 years. In order to isolate the terrigenous inorganic material, carbonates, OM and biosilica were successively removed by using HCl (at 20°C), H₂O₂ (30% at 50°C during 3 to 4 days) and NaOH (30% at 80°C during 6-8 hours). Microscopic observations of smear slides showed that the biogenic constituents were properly removed by the chemical treatment. The grain-size distribution of the remainder was analysed with a Malvern Mastersizer..

5. Results and interpretations

5.1. Upwelling dynamics: wind strength and SST variations

Validation of the grain-size variations as a wind strength proxy is given elsewhere [Pichevin *et al.*, submitted]. The wind strength reconstruction is in good agreement with previous studies located on Walvis Bay [Little *et al.*, 1997; Shi *et al.*, 2001; Jahn *et al.*, 2003]. Dust grain size is strongly correlated with SSTs variations of the upper slope core (Figure 3) and indicate maximum upwelling intensity during glacial periods and specially isotopic stages 3 and 4. Mismatches between past SSTs and the dust grain-size are observed during early isotopic stage 6 and, according to Schneider *et al.* [1995], were ascribed to enhanced zonality of the wind which caused the offshore displacement of the Benguela Current and, in turn, southward intrusion of warm Angola water in the namibian upwelling area. This resulted in the decoupling of the coastal SSTs and upwelling intensity/productivity (Figures 3 and 4) at this period.

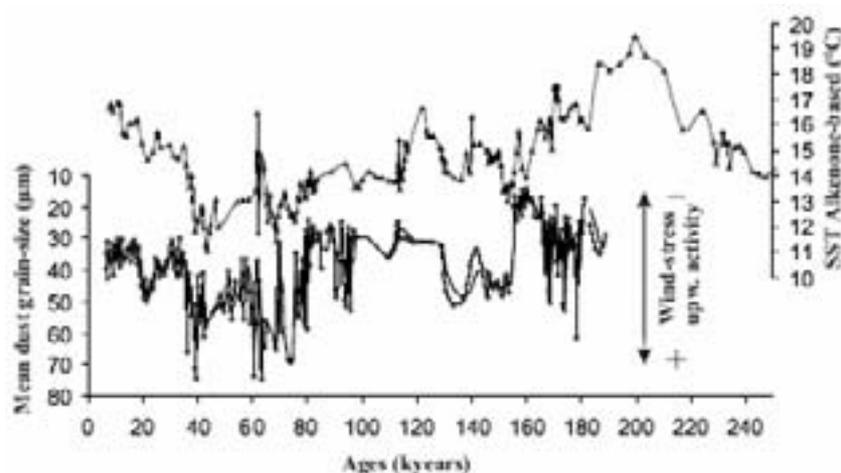


Figure 3 : Dust grain-size variations compared to SSTs changes in core MD962087.

5.2. Organic carbon content and accumulation rate

For hemipelagic deep-sea sediments, the organic carbon contents of the Lüderitz cores are surprisingly high (Figures 4, 5 and 6) [Bertrand *et al.*, 2003]. TOC concentrations are typically higher during glacial periods, although this tendency is less obvious in the shallow cores. During stage 6.6, organic carbon contents reach maximum values of 7.5, 12 and 17.5 Wt.% at 3606, 2909 and 1028 m water depth, respectively. At all water depth, the lowest TOC contents occur during the full interglacials 5.5., 1 and 7. From 70 to 45kyr B.P., the upper slope core displays outstandingly high TOC values compared to the deep cores. The peak at 45 kyr seems partly correlated with the particularly low SST and intense wind-strength prevailing during this interval.

The calculated MARCorg show consistently strong similarities with the organic carbon contents. However, the peaks at 180kyrs and 45kyrs appear significantly attenuated when expressed as accumulation rate rather than fraction of the bulk sediment. Thus, the average MARCorg on the lower slope are equivalently high during the last two glacial periods and low during the interglacial periods. Stage 7 show extremely low MARCorg on both the upper and the lower slope. Organic carbon accumulation remains higher during stage 6 compared to stages 2,3 and 4, in the shallow core, testifying for enhanced paleoproductivity over, and exported fluxes to, the upper slope during glacial stage 6.

5.3. Nitrogen isotopes signals

The most striking feature displayed by the $\delta^{15}\text{N}$ data is the strong dissimilarity between upper and lower slope records (Figures 4, 5 and 6). In spite of the limited accuracy of the age models, the isotopic compositions of the organic nitrogen from the deep sites covary closely, whereas the $\delta^{15}\text{N}$ record of MD962087 shows relatively high frequency, low amplitude variability without clear glacial-interglacial changes. Because of these differences, we discuss the deep and shallow sites separately.

Lower slope

The $\delta^{15}\text{N}$ signals vary between 4.7 and 8.2 ‰ in the deepest core and from 4.4 to 6.8‰ in the intermediate core. In broad outlines (general), sedimentary organic nitrogen is enriched in ^{15}N during warm periods, especially full interglacials, and depleted in ^{15}N during glacials. The nitrogen isotopic composition shows a weak negative correlation with the TOC records. By virtue of this inverse relationship, *Bertrand et al.* [2003] interpreted the $\delta^{15}\text{N}$ signal of MD962086 as the witness of past surface nitrate utilization, lower values indicating lower nitrate utilization by primary producers during periods of high rate of nutrient supply. The same interpretation was put forward by *Holmes et al* [1999, 2002] both in the modern Benguela and ancient Angola systems. Compared to the deepest core record, the $\delta^{15}\text{N}$ signal of MD962098 is consistently lighter by almost 1‰. Thus, $\delta^{15}\text{N}$ increases with increasing distance from the coast, hence, from the emerging source of new nutrients. This pattern is consistent with the 'utilization scenario' proposed by *Holmes et al.* [1998; 1999; 2002] and *Bertrand et al.* [2003].

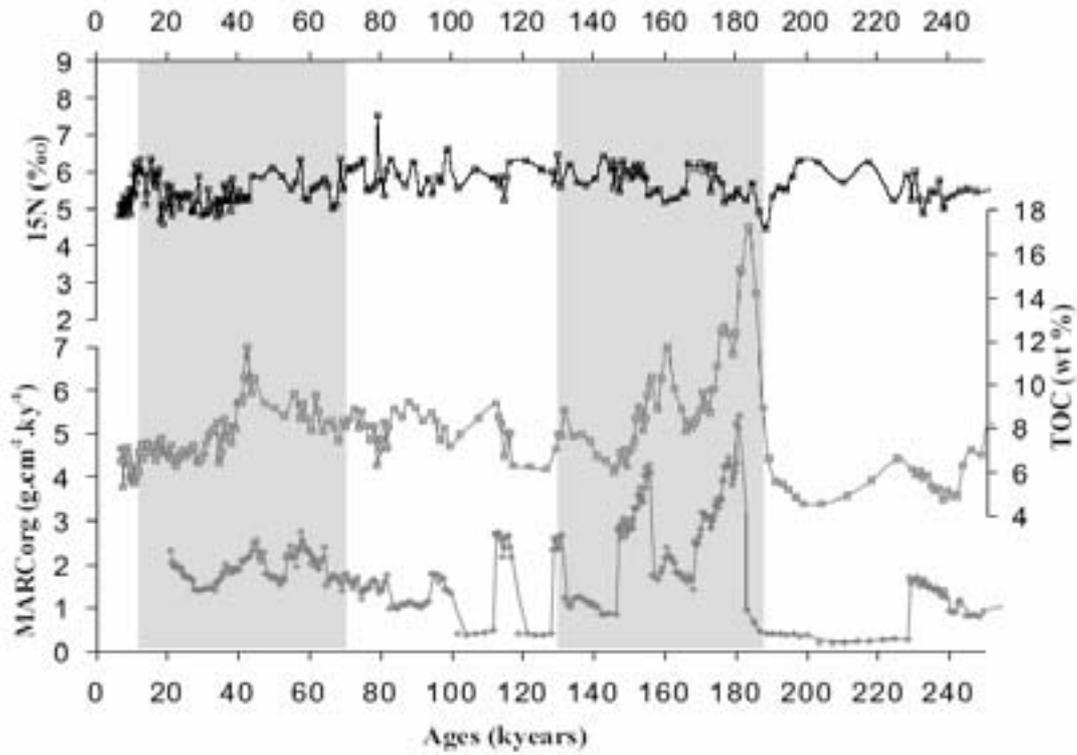


Figure 4 : Organic carbon mass accumulation rates, organic carbon contents and nitrogen isotope signal of MD962087

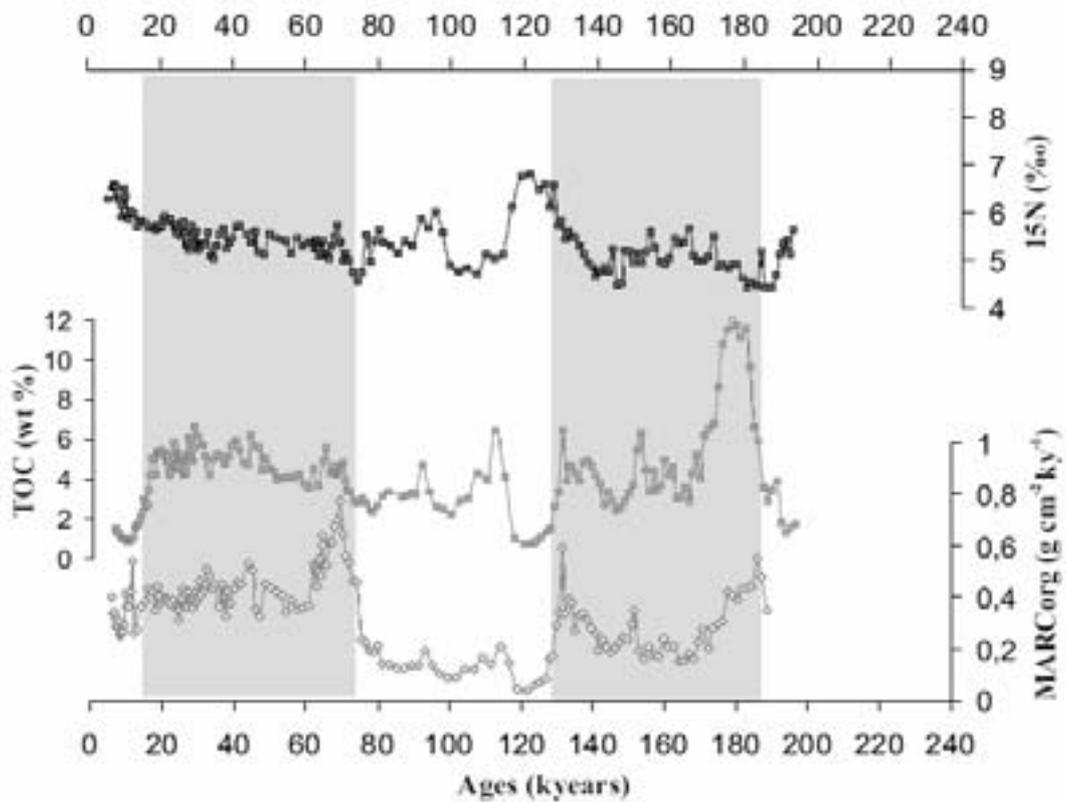


Figure 5 : Organic carbon mass accumulation rates, organic carbon contents and nitrogen isotope signal of MD962098.

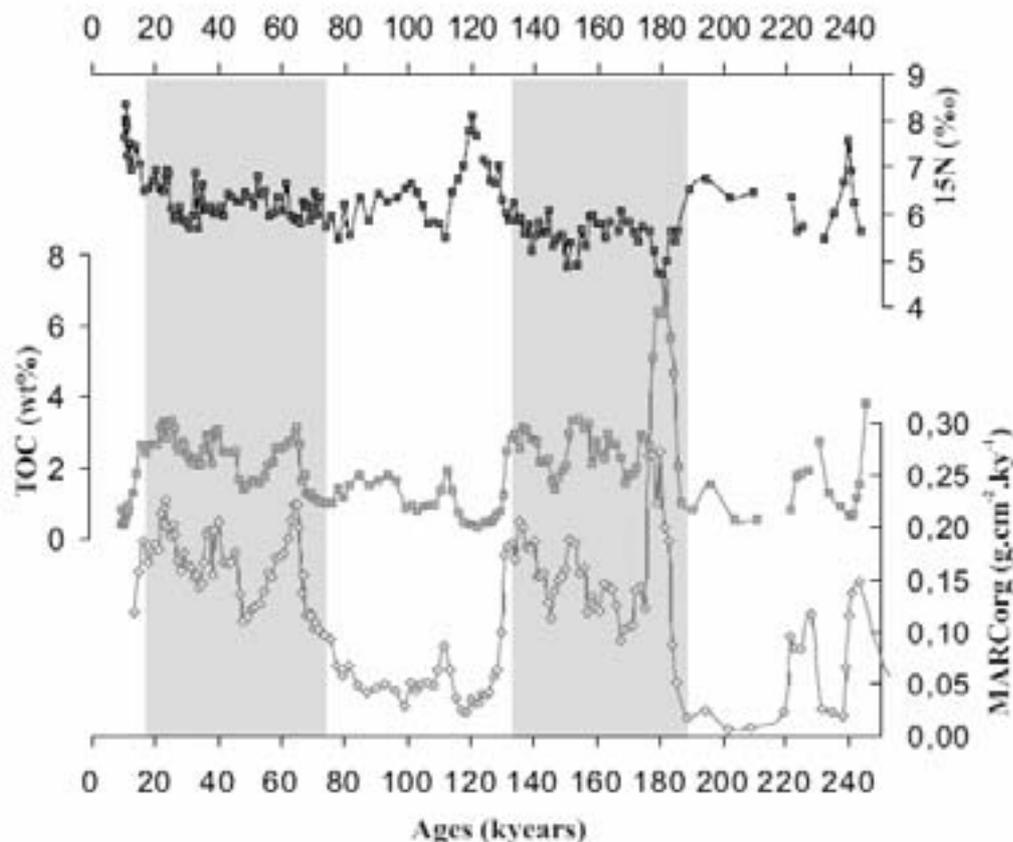


Figure 6 : Organic carbon mass accumulation rates, organic carbon contents and nitrogen isotope signal of MD962086. The accumulation rates are not shown for the Holocene because of sediment expansion at the top of the cores during retrieval which makes the values unrealistic.

Upper slope

In the near shore core, no similarity exists between 100 kyr-climate cyclicality and the $\delta^{15}\text{N}$ signal. The $\delta^{15}\text{N}$ values range approximately between 4.5 and 6.5‰. This range is comparable with that of the intermediate core. Assuming Rayleigh fractionation kinetics in an open system, this would suggest that, on average, past nutrient utilization was similar in the surface waters overlying both locations despite MD962087 being much closer to the coast. Under a continuous upwelling cell, if the 'utilization scenario' were applicable, the $\delta^{15}\text{N}$ values on the upper slope would be expected to covary with the lower slope records, over a consistently lower range of values. Instead, both the variations and the range of the $\delta^{15}\text{N}$ values recorded in MD962087 imply a decoupling in the nutrient dynamics between the lower and upper slope locations. Alternatively, the signal of MD962087 has been altered by other biochemical processes than those that may have affected the deeper cores.

The inorganic and terrigenous nitrogens content of the Lüderitz slope sediments are negligible, as the OM is mainly of marine origin [Pichevin *et al*, in press] and the N contents

converge toward 0 for 0 % TOC (Figure 7). Moreover, in eutrophic regions, as the BUS, sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ is assumed to mainly reflect the isotopic composition of the primary producers [Holmes *et al.*, 1999]; any ^{15}N enrichment along the food web is thus unlikely to be a factor controlling $\delta^{15}\text{N}$ variations in our records.

The upper slope is supplied by organic particles originating from the overlying waters and the outer shelf. Because productivity is particularly high over the shelf and the upper slope, oxygen may be fully consumed at least seasonally in the water column by bacterial respiration of the sinking OM [Dittmar and Birkicht, 2001]. Pursueing the degradation requires the utilization of nitrates as an oxidant, ie, water column denitrification, this would yield an enrichment in ^{15}N in the nitrate pool. Since the nutrients are advected off shore from the coast, any change of the isotopic composition of the nitrate pool over the shelf would be transferred to any distal location fueled by the upwelled water, with an incremental enrichment in ^{15}N due to progressive nitrate utilization. As a result, off shore $\delta^{15}\text{N}$ records would mirror the near shore record, wich is actually not the case.

Sedimentary denitrification, although implying nitrogen isotope fractionation, results in an isotope effect close to zero [Brandes *et al.*, 1997, Sigman, 2001, Sigman *et al.*, 2003] because the nitrate used to remineralise the OM is almost completely consumed in the sediment. Changes in sedimentary denitrification would not cause significant alteration of the $\delta^{15}\text{N}$ signal on the upper slope. Thus, denitrification processes on the shelf and upper slope, both in the water column and in the sediments, are unable to explain the discrepancies between the $\delta^{15}\text{N}$ signals of the shallow and deep sites.

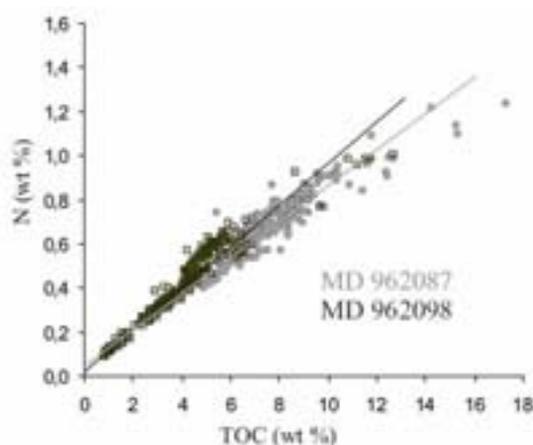


Figure 7 : Organic carbon vs. Nitrogen contents in the sediments of MD962098 and MD972086. The accumulation rates are not shown for the Holocene because of sediment expansion at the top of the cores during retrieval which makes the values unrealistic.

Incubation experiments [Lehmann *et al.*, 2003], sediment trap [Saino and Hattori, 1980; Altabet *et al.*, 1991; Altabet *et al.*, 1999a] and sediment core studies [Freudenthal *et al.*, 2001], both in marine and lacustrine environments, give equivocal results concerning the isotope effect induced by the early diagenetic decay of OM. Lehmann *et al.* [2002] reported no net change in the $\delta^{15}\text{N}$ during oxic degradation whereas anoxic microbial activity lead to a decrease of the sedimentary $\delta^{15}\text{N}$. Robinson *et al.* [2002] analysed the isotopic signal of the ON encapsulated/protected within the diatom fustules in two cores from the South Atlantic during the Matuyama Diatom Maximum. They found that the diatom-bound $\delta^{15}\text{N}$ values are consistently heavier by 1‰ than the contemporaneous bulk $\delta^{15}\text{N}$ and similar to the modern $\delta^{15}\text{N}$, indicating no early diagenetic effect and only a slight isotopic imprint after long-term alteration. On the other hand, Freudenthal *et al.* [2001] show a down core enrichment in ^{15}N due to oxic degradation in sediments from the Subtropical Atlantic, but the average shift in the $\delta^{15}\text{N}$ is less than 1‰. Besides changes in the bottom water oxygenation, the degradability of the OM may influence the intensity of the $\delta^{15}\text{N}$ shift [Freudenthal *et al.*, 2001]. Pichevin *et al.* [in press] recently found that the OM deposited on the lower slope off Lüderitz appears mainly as organo-mineral aggregates formed in the water column, and hence, may be considered as refractory. Conversely, the dominant form of OM which accumulates on the upper slope is initially labile, before becoming progressively resistant thanks to sulfuration and recondensation processes in the sediment. Therefore, early diagenetic alteration of the nitrogen isotopic composition is likely to have been more intense in the shallow core than in the deep ones. Nevertheless, considering the great amount of OM delivered to the upper slope [Pichevin *et al.*, in press] regardless the climatic period, we postulate that pore water oxygen was rapidly consumed in the first ten millimeters below sea floor [Hensen *et al.*, 2000] at any time, yielding to the establishment of anoxic degradation which produces a lighter or unchanged sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ signal. The proportion of ON degraded under oxic condition is thus believed to be insignificant compared to the preserved and anoxically degraded ON, presumably resulting in a small enrichment in ^{15}N in the sediment. We therefore assume that diagenetic effect alone is not able to explain the similar $\delta^{15}\text{N}$ ranges measured for MD962087 and MD962098.

We propose that cross shore partitioning of the namibian upwelling in two-cells would have resulted in different nutrient dynamics over the plateau and beyond the shelf-break, and plausibly caused the observed decoupling between off shore and near shore isotopic signals (Figure 8). A two-celled circulation model of the Benguela upwelling has been proposed since

the 60's by *Hart and Currie* [1960] and adopted by numerous authors [*Bang*, 1971; *Shannon*, 1985; *Barange and Pillar*, 1992, *Giraudeau and Bailey*, 1995, *Summerhayes et al.*, 1995]. *Barange and Pillar* [1992] emphasized that the existence of these two cells is determined by the strength of the driving winds. In periods of high wind speed, the off shore cell is active and filaments of waters with high plankton production extend far from the coast. Lüderitz upwelling being rarely quiescent, such partitioned structure might have been predominant throughout the year and also over geological time scale.

6. Implications for nitrate inventory

6.1. Near shore nutrient dynamics

The upwelling structure across the Lüderitz shelf and slope can be divided as shown on Figure 8. The MD962087 records are representative of the coastal cell dynamics, in terms of nutrient cycling and productivity. Since the near shore cell takes place over the shelf, its cross shore width may have varied with sea level changes. *Bertrand et al.* [2000] and *Giraud et al.* [2000] demonstrated that increasing nutrient recycling over the shelf, combined with the migration of the coastline during deglacial sea level waning was likely to cause an increase of $\delta^{15}\text{N}$ signal by 2‰ in the sediment of the northwest African slope. The $\delta^{15}\text{N}$ signal of MD962087, however, does not record this deglacial tendency, except for a slight increase at Termination I. Recently, evidences of nitrate recycling on the shelf were found in the modern northern Benguela upwelling [*Dittmar and Birkicht*, 2001]. The sea level rise impact on nutrient recycling is more obvious in Mauritania probably because (1) the shallow depth of the shelf-break allowed complete exposition of the shelf during low sea level stands, and (2) the smooth topography of the North African plateau assured regular flooding during glacial terminations. Off Lüderitz, the outer shelf reaches a water depth of 400 m, and thus, remained partly flooded during the last glacial maxima. Hence, nutrient recycling likely existed during glacials, with slight increases during sea level rises.

More over, during glacial low sea level stands, when MD962087 was closer to the upwelling emergence by 40% compared to the present distance, the $\delta^{15}\text{N}$ signal is on average lower by 0.5 to 1‰ compared to the average value of 5.5‰ during periods of sea level high stands. Considering that the relative nutrient utilization in a given location is partly proportional to the distance from the coast-line, we suggest that the low glacial $\delta^{15}\text{N}$ values

recorded in MD962087 are due to sea level moving the upwelling cell close to the upper slope. However, during substage 6.2 (the period of global lowest sea level throughout stage 6), the $\delta^{15}\text{N}$ values are intermediate indicating that the isotopic signal recorded in the shallow core is probably also affected by other processes.

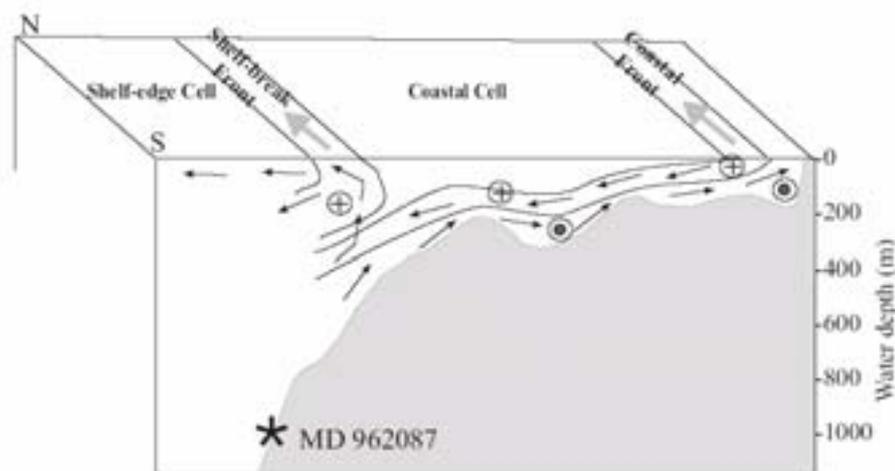


Figure 8 : The two-cell structure of the upwelling. Encircle crosses are equatorward flows, encircle points are poleward flows. Sediments reaching the shallow core MD962087 mainly stem from the shelf. The accumulation rates are not shown for the Holocene because of sediment expansion at the top of the cores during retrieval which makes the values unrealistic.

Excluding substages 5.3, 5.5 and stages 7, TOC contents and accumulation rates are consistently very high on the upper slope, supportive for highly productive conditions. In order to sustain such high productivity, nutrient requirements of the phytoplankton have to be covered, implying efficient nitrate supply to the photic zone. The narrow glacial-interglacial amplitude of the $\delta^{15}\text{N}$ variations recorded in the upper slope sediments likely results from the fact that, even in periods of relatively relaxed upwelling dynamics and low productivity, nitrates were never severely depleted over the shelf. Perennially consistent upwelling activity over the shelf and occurrence of nutrient recycling both enable marine nitrogen depletion of the shelf surface waters and may explain the low amplitude changes of the nitrogen isotopic record. During stages 5.3, 5.5 and 7, recycled production probably overtook new production, resulting in low TOC exportation associated with moderate enrichment in sedimentary ^{15}N .

Dittmar *and* Birkichl. [2001] and Tyrrell *and* Lucas [2002] reported occurrence of denitrification on the modern namibian shelf. In areas where water column denitrification occurs, drastic ^{15}N enrichment is expected to be recorded in sedimentary OM. Considering that

the $\delta^{15}\text{N}$ signal of the upper slope sediments always ranges within the isotopic signal of modern global ocean nitrate (5 to 6 ‰) [Sigman *et al.*, 1997], we consider that denitrification mainly took place in the sediment over the period studied. As a result, most of the nitrogen losses on the namibian shelf was not recorded by the Nitrogen isotope ratios and hence, is difficult to quantify.

In summary, the $\delta^{15}\text{N}$ data suggest that the nitrogen isotopic signal of MD962087 primarily reflects perennially consistent eutrophic conditions over the shelf and upper slope, slight variations probably resulting from changes in the relative sea level and nutrient recycling.

6.2. Vertical nutrient supply of the shelf-edge upwelling

Because $\delta^{15}\text{N}$ is not a proxy for nutrient supply or productivity, but for relative nitrate utilization [Altabet, 2001], we calculated the apparent relative utilization in the two deep cores, assuming Raleigh fractionation kinetic in an open system. Nevertheless, once productivity and utilization variations assessed, nutrient supply can be inferred: schematically, when productivity proxies show high values and relative utilization is low, nutrient availability in the photic zone has to have been large.

In coastal upwelling regimes, vertical delivery of nitrate to the photic zone is a wind-induced phenomenon. Nutrient availability in the near shore cell seems not primarily influenced by wind strength (Figure 9). Conversely, the dust grain-size partly mirrors the relative nitrate utilisation variations of the deep-off shore cores, indicating that, in period of intense atmospheric circulation, nutrient delivery via upwelled filaments was enhanced. The wind impact on off shore nutrient supply is particularly visible between 160 and 125 kyrs B.P. and since the last 80 kyrs B.P. Thus, the response of the shelf-edge cell to the wind intensity, in terms of nutrient advection and attendant productivity, is more noticeable than over the shelf, where nutrient supply seems to have been sufficient even during periods of atmospheric relaxation (see above). This agrees with *Summerhayes et al.* [1995] who suggested that the shelf-edge upwelling intensity is related to the wind stress curl, ie, the location of the axis of maximal wind speed along the coast. Although negative wind stress curl is not synonymous of fast wind blowing from the continent, a strong relation exists between this two parameters [Mohrholz *et al.*, 2001].

However, numerous mismatches are observed between the lower slope isotopic signals and the wind-strength record, especially around 25 kyr B.P. and during early isotopic stage 6

(Figure 9, arrows). At these times, wind direction was more zonal due to summer insolation minima in the Northern Hemisphere low latitudes [Schneider *et al.*, 1995], and southward intrusions of Angola current occurred [Jansen *et al.*, 1996; Pichevin *et al.*, submitted]. Warm surficial Angola waters are rich in nitrate (Figure 2) and probably contributed to the apparent decreases in relative nitrate utilization and concurrent enhancements in productivity in the Benguela upwelling during these periods in the three cores.

The $\delta^{15}\text{N}$ signals of the deep cores increases during termination I, II and III and then decreases after the following full interglacial times, when the highest enrichments in ^{15}N are invariably observed. More complete exhaustion of surface nitrate during deglaciations and full interglacial periods, may explain those $\delta^{15}\text{N}$ maxima, whereby reduction in wind-driven supply of upwelled nitrate caused higher relative utilization. Correlations between SSTs, $\delta^{15}\text{N}$ and TOC values have been used to illustrate the causal relationship between wind-driven upwelling activity, nutrient availability and productivity in the BUS [Holmes *et al.*, 1996, 1998]. Although low $\delta^{15}\text{N}$ values generally match wind strengthenings, wind strength changes are neither concurrent nor as intense as the $\delta^{15}\text{N}$ shifts occurring during early interglacials and TOC values show only a weak negative correlation with the calculated relative nitrate utilization (Figure 10). Hence, the correspondences between wind strength, nutrient availability and productivity are not straightforward offshore Lüderitz, particularly during stages 1, 5.5 et 7.5 During these intervals, relative nitrate utilization as a function of TOC does not follow the same tendency than those of other climatic periods (Figure 10). The 4 and 12 fold increases in TOC contents and accumulation rate on the lower slope during isotopic stages 4-2 and 6.6 are accompanied by a decrease of nitrate relative utilization of <10 % compared to the preceding interglacial (late 7 and late 5) values. In contrast, 3 to 6 fold decreases of TOC contents and accumulation rate during Termination I and II are mirrored by large increases of the nitrate utilization of 10 to 15 % compared to glacials. Therefore, Marine nitrogen inventory in the shelf-edge cell off Lüderitz does not only come down to changes in relative nitrate utilization between glacial and interglacial periods in relation with variations in upwelling rate. Additional mechanisms that may have impacted the N budget and productivity off Namibia are discussed below.

6.3. Cause(s) of the full interglacial maxima

As the isotopic effect of sea level rises is barely detectable in the near shore core and considering the decoupling between coastal and off shore nutrient dynamics, we assume that sea level changes can hardly impact the isotopic signal of the deep cores and produce this well-defined deglacial tendency.

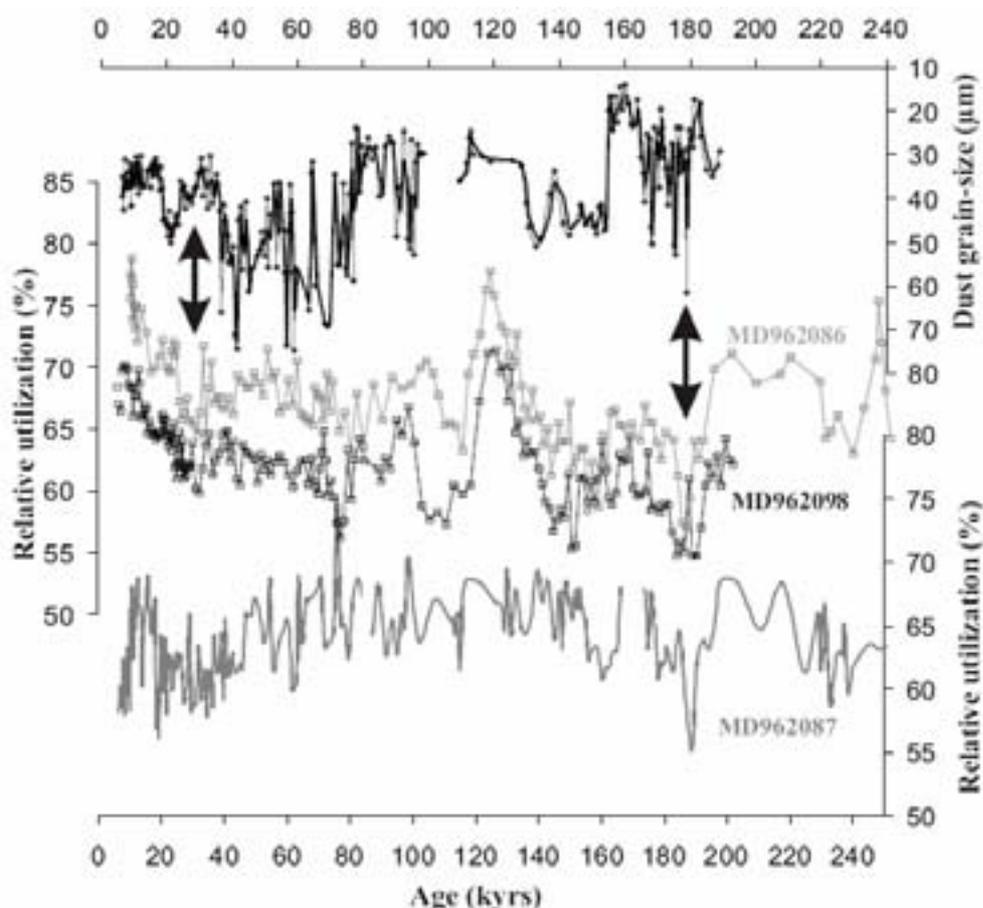


Figure 9 : Relative nitrate utilization are calculated assuming Raleigh fractionation kinetic in an open system for MD962086, MD962098 and MD962087 and compared to the wind-strength variations recorded in MD962087.

Nitrogen fixation by microorganisms in the photic zone has an isotopic signature close to 0 ‰ (compared to atmospheric N₂) and biological production using fixed N shows typically low $\delta^{15}\text{N}$ signal [Wada and Hattori, 1991]. N fixation plays an important role in the nitrogen inventory of oligotrophic regions, but only accounts for a minor part of the N supply in nutrient depleted surface waters [Karl et al., 1997 ; 2002]. Thus, in the Benguela surface waters, N fixation would have intensified during periods of low upwelling rate, namely interglacial times, and produced low $\delta^{15}\text{N}$ values. The opposite is yet observed, indicating that

variations in nitrogen fixation intensity through time can not be considered as a possible cause of the full interglacial $\delta^{15}\text{N}$ increases.

Intensified denitrification was put forward in order to explain $\delta^{15}\text{N}$ rises measured during full interglacial periods in the Arabian sea and ETSP upwelling systems [Ganeshram *et al.*, 2000]. The $\delta^{15}\text{N}$ maxima recorded in the OMZs sediments invariably follow the climatic terminations, and coincide (in the range of age models uncertainties) with the $\delta^{15}\text{N}$ peaks recorded off-shore Lüderitz. Such feature provides a tantalizing hypothesis, involving water column denitrification as an additional governor for the isotopic nitrogen signal in the BUS. Oxygen exhaustion in the water column may enable local denitrification through three possible mechanisms: (1) intense OM respiration [Ganeshram *et al.*, 2000], (2) advection of oxygen depleted waters from adjacent areas [Kienast *et al.*, 2002] or (3) reduced solubility of O_2 in surface waters in relation to world's oceans surficial temperature increase [Galbraith *et al.*, in preparation].

Contrary to the main denitrifying zones, productivity was at its lowest during full interglacials in the Lüderitz area (Figure 4, 5 and 6) and was thus unable to promote water column denitrification around 10, 120 and 240 kyr B.P. However, oxygen depleted waters ($<1\text{ml.l}^{-1}$) are found at around 300-400 m water depth off Walvis Bay and Lüderitz shelf-breaks [Chapman and Shannon, 1985]. This OMZ has been partly ascribed to local productivity which drives oxygen consumption, but also to southward intrusion of a poleward undercurrent emanating from the Angola gyre (Figure 2) [Lass *et al.*, 2000; Mohrolz *et al.*; 2001]. Because the circulation loop of surface and central currents is almost closed in the Angola cell, waters have a long residence time and are depleted in oxygen below the thermocline. The poleward undercurrent has been observed as far as 22°S and 27°S [Gordon *et al.*, 1995]. During intrusions of the poleward undercurrent, the BUS waters may sporadically behave as an OMZ, without reaching the critical concentration of $2\ \mu\text{M O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ required to start denitrification. Blooms and subsequent respiration of the abundant settling OM, however, may yield to the exhaustion of the water column oxygen and cause water column denitrification in the area of Lüderitz. This attractive hypothesis is however in opposition with the absence of denitrification during full interglacial in the Angola Basin, where the OMZ is yet more intense [Holmes *et al.*, 1999].

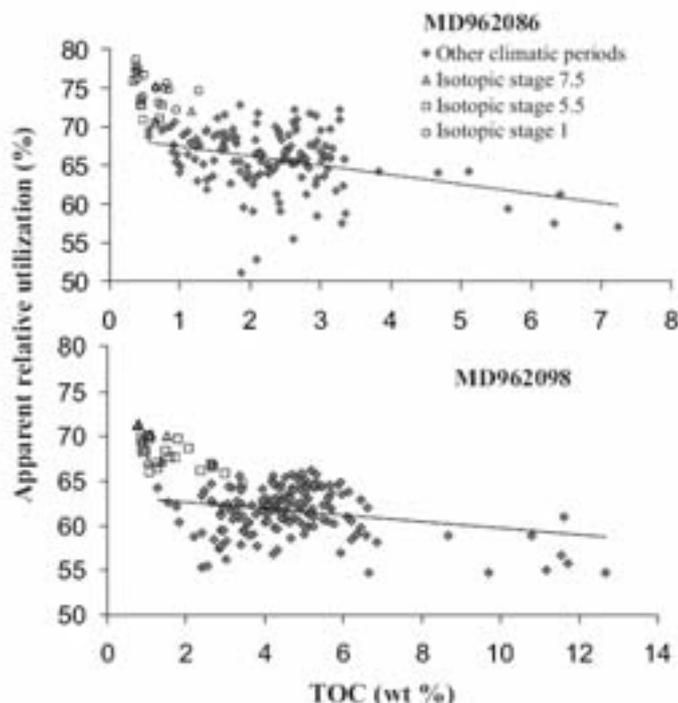


Figure 10 : TOC vs. Relative nitrate utilisation. Full interglacial values do not follow the tendency.

In the other hand, ocean denitrification occurring in other world's OMZs may influence the N budget around South Western Africa in two ways : (1) by supplying NO_3^- enriched in ^{15}N to the region and (2) by reducing the global ocean $[\text{NO}_3^-]$.

If the upwelled waters were depleted in reactive N during climatic optima compared to others periods, relative nitrate utilization would have been higher irrespective to the wind-induced upwelling rate. In order to examine this hypothesis, we must precise where does the upwelled nitrate originate from and how its contents may have varied in the Benguela waters. *Robinson et al.* [2002] proposed that the $\delta^{15}\text{N}$ signal recorded in Namibian slope sediments was influenced by relative nitrate utilization in Antarctica during the Matuyam Diatom Maximum (2.6 to 2 Myrs B.P.), higher $\delta^{15}\text{N}$ resulting from reduced nitrate export to the Benguela current. This hypothesis is based on the assertion that the upwelled water sources mainly originate from the Southern Ocean and implies that nutrient budget of both areas (Benguela and Antarctica) are coupled. Comparing $\delta^{15}\text{N}$ data of Holocene and Last Glacial Maximum from the southern ocean, *Francois et al.* [1997] clearly showed that relative nitrate utilization was enhanced during the glacial period south of the Polar Front compared to the Holocene, and equivalent north of the Polar Front. High $\delta^{15}\text{N}$ values recorded in the Benguela during the Holocene seem thus independant of relative nitrate utilization in Antarctica. A

recent study [You, 1999] revealed that the Antarctic Intermediate Water (AAIW) originating from both the Indian sector of the Southern Ocean and the Drake passage does not rise significantly in the Benguela current. In addition, according to Shannon [1985] waters that upwell on the Namibian shelf are central waters and stem from 50 to 300 m water depth, whereas the AAIW lies at 600 m water depth. The central water found in the tropical South Eastern Atlantic (ESACW) is formed to a large part by Indian Central Water brought into the Atlantic Ocean in the form of Agulhas rings and filaments [Sprintall and Tomczak, 1993]. This implies that south African upwelling cells are not principally supplied in nitrate by waters coming from the Southern Ocean, but rather from the Southern South Atlantic and Indian Oceans. The Agulhas waters partly stem from the Northern Indian Basin both through the Mozambic Channel and from the poleward current, east of Madagascar [Donohue and Toole, 2003].

The northern sector of the Indian Ocean has long been recognized as one of the major denitrifying zones [Naqvi, 1987]. Episodes of enhanced N losses for the Indian Basin pool through denitrification occur during interglacial periods [Altabet *et al.*, 1995; 1999b] and were considered as a forcing mechanism for climate warming at a global scale [Altabet *et al.*, 1995 ; Ganeshram *et al.*, 2000]. Nevertheless, the N budget in the Arabian Sea seems to respond to precessional forcing and, although the $\delta^{15}\text{N}$ signal shows clear increases during the two last deglacial transgressions, denitrification was not at maximum around 240 kyrs B.P.[Altabet *et al.*, 1999b]. The Lüderitz $\delta^{15}\text{N}$ peaks are not precisely in phase with those from the Arabian sea. However, Pether [1994] evidenced that the rate of Indian Ocean advection in the South Atlantic Ocean also changed over glacial/interglacial time scales. Owing to Southern Ocean warming and decreased austral summer insolation, Agulhas advection in the Benguela was enhanced during the last deglacial period. We hypothesize that a large volume of nitrate depleted waters from the Indian Ocean entered the Benguela upwelling system during deglaciations. Thus, impoverishment of the ESACW in nitrate during interglacials due to (1) denitrification in the world's OMZs and particularly Indian Ocean, combined with (2) enhanced Agulhas water influence in the Benguela at these times, plausibly explain both the $\delta^{15}\text{N}$ peaks and the productivity minima recorded in the Namibian slope sediments around 10, 120 and 240 kyrs B.P.

7. Conclusions

The $\delta^{15}\text{N}$ signals of three cores distributed from the upper to the lower continental slope of Namibia (25°S) are interpreted as reflecting a combination of changes in local nitrogen cycling, regional water mass advection and global denitrification during the last 250 kyrs.

The upper slope core displays a noisy $\delta^{15}\text{N}$ signal without obvious glacial-interglacial variability, whereas the lower slope cores display low $\delta^{15}\text{N}$ during cold periods and high $\delta^{15}\text{N}$ during climatic optima. This dissimilarity results from the segregation of the upwelling structure in two cells, decoupling nutrient dynamics of the shelf from those beyond the shelf-edge. The $\delta^{15}\text{N}$ signal of the coastal cell is relatively constant irrespective to wind strength variation and show that nitrate was never depleted in the surface water, albeit regenerated production increased during interglacials. Changes in nutrient availability of the shelf-edge cell waters may be partly mediated by the strength and zonality of the wind, impacting off-shore productivity, though this cannot explain the full range of variability. Positive $\delta^{15}\text{N}$ peaks during full interglacial periods, namely stages 7.5, 5.5 and 1, were comparable with $\delta^{15}\text{N}$ signals from other upwelling systems adjoining OMZ and responded to regional and global forcings: enhanced denitrification in the Indian Ocean and interocean water exchanges.

Although the BUS has certainly contributed to the biological uptake of atmospheric carbon through its important productivity, processes of marine nitrogen regeneration and losses tend to reduce the efficiency of the biological pump, especially during climatic optima, when nutrient recycling over the shelf, upwelling relaxation and nitrate depletion in the thermocline were at their maximum. Thus, the capacity of the most productive system to reduce atmospheric CO_2 decreased during termination I, II and III, possibly contributing to earth warmings.

Acknowledgments

Financial support was provided by the ECLIPSE (CNRS) and GDR “Marges” (TFE) programs. The cores were retrieved during NAUSICAA cruise (IMAGE II) with the R/V Marion Dufresne. In this regard, we are grateful to IPEV and Yvon Balut. We particularly acknowledge J. Villanueva for giving us the liberty of publishing the SSTs estimates.

References

Altabet, M. A., Nitrogen Isotopic Evidence For the Source and Transformation of Sinking Particles in the Open Ocean, *Abstr. Papers Am. Chem. Soc.*, 201, 41-GEOC, 1991.

Altabet, M. A., Nitrogen isotopic evidence for micronutrient control of fractional NO_3^- utilization in the equatorial Pacific, *Limnol. Oceanogr.*, 46, 368-380, 2001.

Altabet, M. A., R. Francois, Sedimentary Nitrogen Isotopic Ratio As a Recorder For Surface Ocean Nitrate Utilization, *Global Biogeochem. Cycles*, 8, 103-116, 1994.

Altabet, M. A., C. Pilskaln, R. Thunell, C. Pride, D. Sigman, F. Chavez, R. Francois, The nitrogen isotope biogeochemistry of sinking particles from the margin of the Eastern North Pacific, *Deep Sea Res., Part I-Oceanographic Res. Papers*, 46, 655-679, 1999a.

Altabet, M. A., D. W. Murray, W. L. Prell, Climatically linked oscillations in Arabian Sea denitrification over the past 1 m.y.: Implications for the marine N cycle, *Paleoceanography*, 14, 732-743, 1999b.

Altabet, M. A., R. Francois, D.W. Murray, W.L. Prell, Climate related variations in denitrification in the Arabian Sea from ediment $15\text{N}/14\text{N}$ ratios, *Nature*, 373, 506-509, 1995.

Bailey, G.B., The role of regeneration from the sediment in the supply of nutrients to the euphotic zone in the Southern Benguela system, *South Afr. J. Mar. Sci.*, 5, 273-285, 1987.

Bang, N.D., The Southern Benguela region in February 1966. Part II. Bathythermography and air-sea interactions, *Deep Sea Res.*, 18, 209-224, 1971.

Barange, M., S. C. Pillar, Cross-Shelf Circulation, Zonation and Maintenance Mechanisms of Nyctiphanes-Capensis and Euphausia-Hanseni (Euphausiacea) in the Northern Benguela Upwelling System, *Continental Shelf Res.*, 12, 1027-1042, 1992.

Bertrand, P., T. F. Pedersen, P. Martinez, S. Calvert, G. Shimmiel, Sea level impact on nutrient cycling in coastal upwelling areas during deglaciation: Evidence from nitrogen isotopes, *Global Biogeochem. Cycles* 14, 341-355, 2000.

Bertrand, P., T. F. Pedersen, R. Schneider, G. Shimmiel, E. Lallier-Vergès, J. R. Disnar, D. Massias, J. Villanueva, N. Tribovillard, A. Y. Huc, X. Giraud, C. Pierre, M. T. Venec-Peyre, Organic-rich sediments in ventilated deep-sea environments: Relationship to climate, sea level, and trophic changes, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 108(C2), 2003.

Brandes, J. A., A. H. Devol, Isotopic fractionation of oxygen and nitrogen in coastal marine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 1793-1801, 1997.

Brandes, J. A., A. H. Devol, A global marine-fixed nitrogen isotopic budget: Implications for Holocene nitrogen cycling, *Global Biogeochem. Cycles*, 16(4), 2002.

Brandes, J. A., A. H. Devol, T. Yoshinari, D. A. Jayakumar, S. W. A Naqvi, Isotopic composition of nitrate in the central Arabian Sea and eastern tropical North Pacific: A tracer for mixing and nitrogen cycles, *Limnol. Oceanogr.*, 43, 1680-1689, 1998.

Carr, M. E., Estimation of potential productivity in Eastern Boundary Currents using remote sensing, *Deep Sea Res., Part II-Topical Studies in Oceanogr.*, 49, 59-80, 2002.

Chapman, P., L.V. Shannon, Seasonality in the oxygen minimum layers at the extremities of the Benguela system, *South Afr. J. Mar. Sci.*, 5, 51-62, 1987.

Dittmar, T., M. Birkicht, Regeneration of nutrients in the northern Benguela upwelling and the Angola-Benguela Front areas, *South Afr. J. Sci.*, 97, 239-246, 2001.

Donohue, K.A., J. M. Toole, A near-synoptic survey of the Southwest Indian Ocean, *Deep Sea Res., II* 50, 1893-1931, 2003.

Francois, R., M. A. Altabet, E. F. Yu, D. M. Sigman, M. P. Bacon, M. Frank, G. Bohrmann, G. Bareille, L. D. Labeyrie, Contribution of Southern Ocean surface-water stratification to low atmospheric CO₂ concentrations during the last glacial period, *Nature*, 389, 929-935, 1997.

Francois, R., M.P. Bacon, M.A. Altabet, L.D. Labeyrie, Glacial Interglacial Changes in Sediment Rain Rate in the Sw Indian Sector of Sub-Antarctic Waters As Recorded By Th-230, Pa-231, U, and Delta-N-15, *Paleoceanography*, 8, 611-629, 1993.

Freudenthal, T., T. Wagner, F. Wenzhofer, M. Zabel, G. Wefer, Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: Evidence from stable nitrogen and carbon isotopes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 1795-1808, 2001.

Ganeshram, R. S., T. F. Pedersen, S. E. Calvert, J. W. Murray, Large Changes in Oceanic Nutrient Inventories From Glacial to Interglacial Periods, *Nature*, 376, 755-758, 1995.

Ganeshram, R. S., T. F. Pedersen, S. E. Calvert, G. W. McNeill, M. R. Fontugne, Glacial-interglacial variability in denitrification in the world's oceans: Causes and consequences, *Paleoceanography*, 15, 361-376, 2000.

Giraud, X., P. Bertrand, V. Garcon, I. Dadou, Modeling delta N-15 evolution: First palaeoceanographic applications in a coastal upwelling system, *J. Mar. Res.*, 58, 609-630, 2000.

Giraudeau, J., G. W. Bailey, Spatial Dynamics of Coccolithophore Communities During an Upwelling Event in the Southern Benguela System, *Continental Shelf Res.*, 15, 1825-1852, 1995.

Giraudeau, J., G. W. Bailey, C. Pujol, A high-resolution time-series analyses of particle fluxes in the Northern Benguela coastal upwelling system: carbonate record of changes in biogenic production and particle transfer processes, *Deep Sea Res., Part II-Topical Studies in Oceanogr.*, 47, 1999-2028, 2000.

Gordon A. L., K. T. Bosley, F. Aikman, Tropical Atlantic Water Within the Benguela Upwelling System At 27-Degrees-S, *Deep Sea Res., Part I-Oceanographic Res. Papers*, 42, 1-12, 1995.

Hart, T. J., R. I. Currie, The Benguela Current, *Discovery Report* 31, 123-298, 1960.

Hay, W.W., J.C Brock, Temporal variation in intensity of upwelling of southwest Africa, in *Upwelling Systems: Evolution since the Early Miocene*, edited by C.P. Summerhayes et al., *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 63, pp.463-497, 1992.

Hensen, C., M. Zabel, H. D. Schulz, A comparison of benthic nutrient fluxes from deep-sea sediments off Namibia and Argentina, *Deep Sea Res., Part II-Topical Studies in Oceanogr.*, 47, 2029-2050, 2000.

Holmes, E., G. Lavik, G. Fischer, M. Segl, G. Ruhland, G. Wefer, Seasonal variability of delta N-15 in sinking particles in the Benguela upwelling region, *Deep Sea Res., Part I-Oceanographic Res. Papers*, 49, 377-394, 2002.

Holmes, M.E., C. Eichner, U. Struck, G. Wefer, Reconstruction of surface ocean nitrate utilization using stable nitrogen isotopes in sinking particles and sediments, in *Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic*, edited by G. Fischer, G. Wefer, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 447-468, 1999.

Holmes, M. E., P. J. Muller, R. R. Schneider, M. Segl, G. Wefer, Spatial variations in euphotic zone nitrate utilization based on delta N-15 in surface sediments, *Geo-Mar. Lett.*, 18, 58-65, 1998.

Holmes, M. E., P. J. Muller, R. R. Schneider, M. Segl, J. Patzold, G. Wefer, Stable nitrogen isotopes in Angola Basin surface sediments, *Mar. Geology*, 134, 1-12, 1996.

Imbrie, J., J. D. Hays, D. G. Martinson, A. McIntyre, A. C. Mix, J. J. Morley, N. G. Pisias, W. L. Prell, N. J. Shackleton, The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record, in *Milankovitch and Climate*, edited by A. Berger et al., pp. 269–305, Reidel, Dordrecht, 1984.

Jahn, B., B. Donner, P. J. Müller, U. Rohl, R. R. Schneider, G. Wefer, Pleistocene variations in dust input and marine productivity in the northern Benguela Current: Evidence of evolution of global glacial-interglacial cycles, *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, 193, 515-533, 2003.

Jansen, J. H., F. E. Ufkes, R. R. Schneider, Late Quaternary movements of the Angola–Benguela Front, SE Atlantic, and implications for advection in the equatorial ocean., in *The South Atlantic: Present and Past Circulation*, edited by G. Wefer, et al., pp. 553–575, Springer, Berlin, 1996.

Karl, D., R. Letelier, L. Tupas, J. Dore, J. Christian, D. Hebel, The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean, *Nature*, 388, 533-538, 1997.

Karl, D., A. Michaels, B. Bergman, D. Capone, E. Carpenter, R. Letelier, F. Lipschultz, H. Paerl, D. Sigman, L. Stal, Dinitrogen fixation in the world's oceans, *Biogeochem.*, 57, 47-98, 2002.

Kienast, S. S., S. E. Calvert, T. F. Pedersen, Nitrogen isotope and productivity variations along the northeast Pacific margin over the last 120 kyr: Surface and subsurface paleoceanography, *Paleoceanography*, 17(4), 2002.

Kirst, G. J., R. R. Schneider, P. J. Müller, I. von Storch, G. Wefer, Late Quaternary temperature variability in the Benguela Current System derived from alkenones, *Quat. Res.* 52, 92-103, 1999.

Largier, J., A. J. Boyd, Drifter observations of surface water transport in the Benguela Current during winter 1999, *South Afr. J. Sci.*, 97, 223-229, 2001.

Lass, H. U., M. Schmidt, V. Mohrholz, G. Nausch, Hydrographic and current measurements in the area of the Angola-Benguela front, *J. Phys. Oceanogr.*, 30, 2589-2609, 2000.

Lavik, G., Nitrogen isotopes of sinking matter and sediments in the South Atlantic. Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bermen, 174 pp, 2001.

Lehmann, M. F., S. M. Bernasconi, A. Barbieri, J. A. McKenzie, Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 3573-3584, 2002.

Lehmann, M. F., P. Reichert, S. M. Bernasconi, A. Barbieri, J. A. McKenzie, Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redox-transition zone, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 2529-2542, 2003.

Little, M. G., R. R. Schneider, D. Kroon, B. Price, C. P. Summerhayes, M. Segl, Trade wind forcing of upwelling, seasonality, and Heinrich events as a response to sub-Milankovitch climate variability, *Paleoceanography*, 12, 568-576, 1997.

Lutjeharms, J.R.E., J.M. Meeuwis, The extent and variability of South-East Atlantic upwelling, *South Afr. J. Mar. Sci.*, 5, 51-62, 1987.

Mariotti, A., F. Mariotti M.-L. Champigny, N. Amaner, A. Moyses, Nitrogen isotope fractionation associated with nitrate reductase activity and uptake of NO_3^- by pearl millet, *Plant Physiol.*, 69, 880-884, 1982.

Martinez, P., P. Bertrand, S. E. Calvert, T. F. Pedersen, G. B. Shimmield, E. Lallier-Vergès, M. R. Fontugne, Spatial variations in nutrient utilization, production and diagenesis in the sediments of a coastal upwelling regime (NW Africa): Implications for the paleoceanographic record, *J. Mar. Res.*, 58, 809-835, 2000.

Minagawa, M., E. Wada, Stepwise enrichment of ^{15}N along the food chains: Further evidence and the relation between $\delta^{15}\text{N}$ and animal age, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1135-1140, 1984.

Mohrholz, V., M. Schmidt, J. R. E. Lutjeharms, The hydrography and dynamics of the Angola-Benguela Frontal Zone and environment in April 1999, *South Afr. J. Sci.*, 97, 199-208, 2001.

Montoya, J. P. J. J. McCarthy, Isotopic Fractionation During Nitrate Uptake By Phytoplankton Grown in Continuous-Culture, *J. Plankton Res.*, 17, 439-464, 1995.

Morse, J.W. K.C. Emeis, Carbon/sulphur/iron relationships in upwelling sediments, in *Upwelling Systems: Evolution since the Early Miocene*, edited by Summerhayes et al., Geol. Soc. Spec. Publ. 64, pp.247-255, 1992.

Naqvi, S.W.A, Some aspects of the oxygen deficient conditions and denitrification in the Arabian Sea, *J. Mar. Res.*, 45, 1049-1972, 1987.

Peterson, R. G., L. Stramma, Upper-Level Circulation in the South-Atlantic Ocean, *Progr. Oceanogr.*, 26, 1-73, 1991.

Pether, J., Molluscan Evidence For Enhanced Deglacial Advection of Agulhas Water in the Benguela Current, Off Southwestern Africa, *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, 111, 99-117, 1994.

Pichevin, L., P. Bertrand, M. Boussafir, J. -R. Disnar, Organic matter accumulation and preservation controls in a deep-sea modern environment: An example from Namibian Slope sediments, *Org. Geochem.*, in press.

Pichevin, L., M. Cremer, J. Giraudeau, P. Bertrand, A 190 kyr record of lithogenic grain-size on the Namibian slope: forging a tight link between past wind-strength and coastal upwelling dynamics, *Mar. Geol.*, submitted.

Prahl, F. G., L. A. Muehlhausen, D. L. Zahnle, Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2303-2310, 1988.

Robinson, R. S., P. A. Meyers, Biogeochemical changes within the Benguela Current upwelling system during the Matuyama Diatom Maximum: Nitrogen isotope evidence from Ocean Drilling Program Sites 1082 and 1084, *Paleoceanography*, 17(4), 2002.

Saino, T., A. Hattori, ^{15}N natural abundance in oceanic suspended particulate matter, *Nature*, 283, 752-754, 1980.

Schneider R. R., P. J. Müller, G. Ruhland, Late Quaternary Surface Circulation in the East Equatorial South-Atlantic - Evidence From Alkenone Sea-Surface Temperatures, *Paleoceanography*, 10, 197-219, 1995.

Schulz, H. D., A. Dahmke, U. Schinzel, K. Wallmann, M. Zabel, Early Diagenetic Processes, Fluxes, and Reaction-Rates in Sediments of the South-Atlantic, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2041-2060, 1994.

Shannon, L. V., The Benguela ecosystem. Part I. Evolution of the Benguela, physical features and processes, *Oceanogr. Mar. Biology Annual Rev.*, 23, 105-182, 1985.

Shannon, L.V., G. Nelson, The Benguela: large scale features and processes and system variability, in *The South Atlantic Ocean, Present and Past Circulation*, edited by G. Wefer et al., Springer, Berlin, pp. 163-210, 1996.

Shi, N., R. Schneider, H. J. Beug, L. M. Dupont, Southeast trade wind variations during the last 135 kyr: evidence from pollen spectra in eastern South Atlantic sediments, *Earth and Plan. Sci. Lett.*, 187, 311-321, 2001.

Sigman, D. M., M. A. Altabet, D. C. McCorkle, R. Francois, G. Fischer, The delta N-15 of nitrate in the Southern Ocean: Consumption of nitrate in surface waters, *Global BiogeoChem. Cycles*, 13, 1149-1166, 1999.

Sigman, D. M., M. A. Altabet, R. Michener, D. C. McCorkle, B. Fry, R. M. Holmes, Natural abundance-level measurement of the nitrogen isotopic composition of oceanic nitrate: an adaptation of the ammonia diffusion method, *Mar. Chemistry*, 57, 227-242, 1997.

Sigman, D. M., K. L. Casciotti, M. Andreani, C. Barford, M. Galanter, J. K. Bohlke, A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry*, 73, 4145-4153, 2001.

Sigman, D. M., R. Robinson, A. N. Knapp, A. van Geen, D. C. McCorkle, J. A. Brandes, R. C. Thunell, Distinguishing between water column and sedimentary denitrification in the Santa Barbara Basin using the stable isotopes of nitrate, *Geochem. GeoPhys. Geosyst.*, 4(5), 2003.

Sprintall, J., M. Tomczak, On the Formation of Central Water and Thermocline Ventilation in the Southern-Hemisphere, *Deep Sea Res., Part I-Oceanographic Res. Papers*, 40, 827-848, 1993.

Stuiver, M., P. J. Reimer, E. Bard, J. W. Beck, G. S. Burr, K. A. Hughen, B. Kromer, G. McCormac, J. Van der Plicht, M. Spurk, INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP, *Radiocarbon*, 40, 1041-1083, 1998.

Summerhayes, C. P., D. Kroon, A. Rosell-Mele, R. W. Jordan, H.-J. Schrader, R. Hearn, J. Villanueva, J. O. Grimalt, G. Eglinton, Variability in the Benguela Current upwelling system over the past 70,000 years, *Progr. Oceanogr.*, 35, 207-251, 1995.

Sweeney, R.E., I.R. Kapland, Natural abundance of ^{15}N as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen, *Mar. Chem.*, 9, 81-94, 1980.

Tyrrell, T., M. I. Lucas, Geochemical evidence of denitrification in the Benguela upwelling system, *Continental Shelf Res.*, 22, 2497-2511, 2002.

Villanueva, J., J. O. Grimalt, Gas chromatographic tuning of the $\text{U}(k')37$ paleothermometer, *Analytical Chemistry*, 69, 3329-3332, 1997.

Wada, E., Nitrogen isotope fractionation and its significance in biogeochemical processes occurring in marine environments, in *Isotope Marine Chemistry*, edited by E.D Goldberg et al., Ushida Rokakuho, Tokyo, pp. 375-398, 1980.

Wada, E., A. Hattori, Nitrogen isotope effects in the assimilation of inorganic nitrogenous compounds by marine diatoms, *Geomicrobiol. J.*, 1, 85-101, 1978.

You, Y. Z., Dianeutral mixing, transformation and transport of Antarctic Intermediate Water in the South Atlantic Ocean, *Deep Sea Res., Part II-Topical Studies in Oceanogr.*, 46, 393-435, 1999.

You, Y., J. R. E. Lutjeharms, O. Boebel, W. P. M. de Ruijter, Quantification of the interocean exchange of intermediate water masses around southern Africa, *Deep Sea Res., Part II-Topical Studies in Oceanogr.*, 50(1), 197-228, 2003.

Résumé des articles : La taille moyenne des grains éoliens transportés dans la basse atmosphère est un témoin fidèle de la force des vents et du stress que celui-ci exerce à la surface de l'océan : une relation étroite entre les conditions de vent et l'intensité de l'upwelling a existé pendant les deux derniers cycles climatiques dans la région de Lüderitz. Le vent, par son intensité, exerce un contrôle sur le taux de résurgence à la côte des eaux de subsurface froides, et par sa direction, influence le transport méridional des eaux superficielles et en particulier l'advection plus ou moins marquée vers le sud du courant d'Angola (en accord avec Schneider et al., 1995). Par ailleurs, l'étude des signaux isotopiques de l'azote organique dans les trois carottes du transect de Lüderitz démontre que (1) la dynamique "cross shore" de l'upwelling est compartimentée, et (2) les variations de productivité sont liées non seulement à l'intensité (physique) de l'upwelling mais également à l'origine et à la fertilité des eaux résurgentes. Une cellule côtière se développe sur le plateau continental ; son fonctionnement est intense sur l'ensemble de la période étudiée, les conditions de productivité sont constamment eutrophes quelle que soit l'intensité des alizés (bien que la productivité montre une variabilité glaciaire-interglaciaire). Une autre cellule se développe au large de la rupture de pente et des conditions "alternativement" eutrophes, plus mésotrophes et jusqu'à oligotrophes sont observées : la productivité y est marquée par une variabilité climatique partiellement liée aux conditions de vents, mais également à la courantologie régionale et probablement à l'intensité de la dénitrification à l'échelle mondiale. Les faibles flux de MO enregistrés pendant les trois derniers optima climatiques ont été reliés à l'appauvrissement en nitrate des eaux sous la thermocline, du fait de l'influence accrue des eaux Indiennes dans les eaux centrales. Le stade isotopique 6.6 est au contraire caractérisé par une disponibilité en azote bioassimilable et une productivité très importantes. Le maximum de productivité enregistré à cette période découle de l'advection d'eaux Angolaises riches en nitrate dans la région du Benguela, du fait de l'augmentation de la zonalité des vents qui repousse le courant côtier du Benguela vers le large. L'effet possible d'une augmentation de la dissolution des carbonates à cette période a également été mentionnée (chapitre 2 de cette partie).

Chapitre 5. Impacts des cycles locaux et globaux de la Silice

Ainsi, les causes des variations de productivité aux échelles spatiale (bathymétrique) et temporelle (climatique) sont désormais mieux connues. Les épisodes les plus productifs correspondent aux intervalles glaciaires (et le stade isotopique 3), et on peut considérer que la pompe biologique de CO₂ atmosphérique constituée par le système du Benguela jouait davantage un rôle de puits que de source pendant ces périodes, relativement aux périodes chaudes (était plus favorable à la diminution de la P_{CO2} atmosphérique). Cependant, la nature de la matière biogénique (carbonatée ou siliceuse) produite en surface et exportée vers le sédiment détermine également l'efficacité du prélèvement de CO₂ atmosphérique par l'océan (Archer et Maier-Reimer, 1994). Dans ce chapitre, nous étudions la relation entre la production siliceuse en surface de l'upwelling et le cycle marin de ce nutriment dans le but de comprendre les modalités et causes des changements de la nature de la production biologique au large de Lüderitz, à l'échelle de temps considérée.

5.1) Le cycle marin de la silice et son couplage avec le cycle du carbone

Le cycle marin de la silice (Si) est couplé, de façon plus ou moins étroite, avec celui du carbone. De ce fait, son étude revêt un intérêt particulier et croissant depuis les 20 dernières années (Ragueneau et al., 2000 ; DeMaster., 2002 ; Anderson et al., 2002, par exemple). L'apport de silice sous formes dissoute et particulaire dans l'océan se fait principalement par les fleuves, et via le vent et l'hydrothermalisme de façon très secondaire (Tregger et al., 1995 ; DeMaster, 2002). La contribution de la silice terrigène particulaire dans le cycle marin de cet élément est peu connue. Une fois dans l'océan, le silicium dissous est successivement impliqué dans les processus bio-géochimiques, en particulier (1) la production biogène de silice amorphe en surface par le phytoplancton siliceux (diatomées, surtout), (2) le transport et la dissolution des tests siliceux dans la colonne d'eau et le sédiment du fait de la faible concentration de cet élément dans l'ensemble des masses d'eaux (sous-saturation) et (3) l'enfouissement de la fraction non dissoute. Cette dernière étape constitue la principale perte de Si pour l'océan, la formation authigénique de minéraux silicatés représentant un puits très secondaire. On considère que le bilan entre puits et source de Si dans l'océan est à l'équilibre sur une échelle de 10 ka (DeMaster, 2002).

Les fonds océaniques Antarctiques sont reconnus comme le puits le plus important de Si pour l'océan (Treguer et al., 1995). Une partie des eaux profondes (NADW),

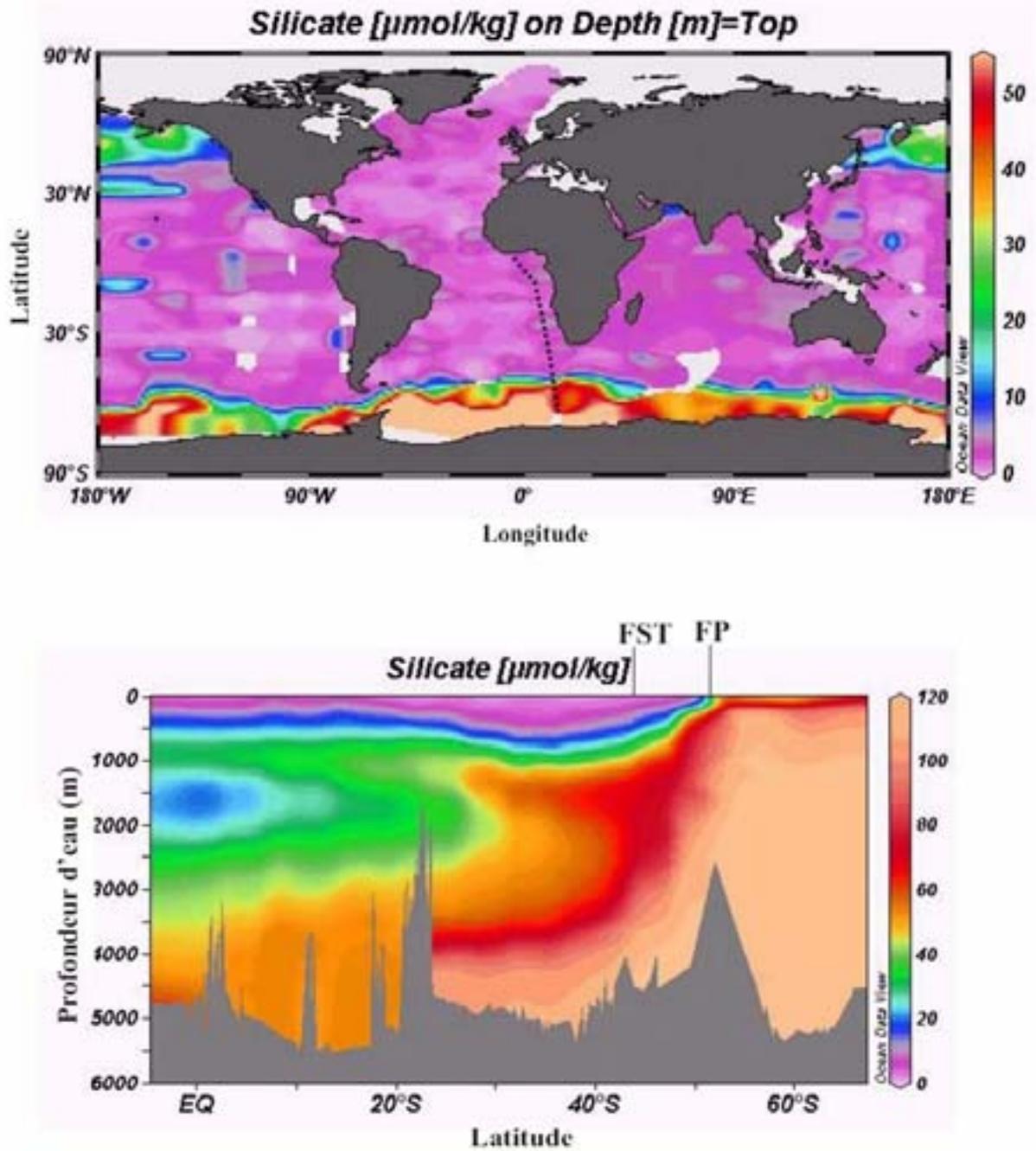


Figure II.18 : Répartitions des concentrations en silicium dissous en surface de l'océan (en haut) et dans la colonne d'eau (en bas). La coupe correspond au profil matérialisé par un trait pointillé noir. FST (front subtropical), FP (front polaire). Données WOCE.

progressivement alimentées en silice pendant leur parcours par la sédimentation et la dissolution concomitante des particules biogènes produites dans la zone photique, est amenée en surface aux hautes latitudes, dans les océans Arctique Pacifique et, surtout, Austral. C'est par conséquent en surface de cet océan, à une échelle très étendue, que les concentrations en nutriments (N, P et Si) sont les plus importantes (Figure II.18) et la production siliceuse favorisée (Treguer et al., 1995). C'est également sur le fond de l'océan Antarctique que l'exportation et l'enfouissement de silice est maximum. Nelson et al. (1995) proposent, en outre, que l'exportation et la préservation de la silice biogène dans les sédiments sont plus efficaces dans l'Antarctique qu'ailleurs dans l'océan. Schématiquement, plus l'exportation de silice est importante, plus son enfouissement est efficace. La dissolution de l'opale dans le sédiment conduit progressivement à la saturation des eaux interstitielles en H_4SiO_4 à un rythme d'autant plus rapide, par rapport à la diffusion du silicium à travers l'interface sédimentaire, que le flux de silice biogène est élevé (Broecker et Peng, 1984). Ainsi, la répartition de la silice biogène sur le fond des océans reflète la distribution de la production siliceuse.

En plus de l'océan Austral, les marges ouest des continents, où des upwellings côtiers se développent, sont le siège d'une production et d'une accumulation importante de silice. L'étude conduite par Pondaven et al. (2000) met en évidence que l'efficacité de la préservation dans la colonne d'eau et le sédiment, ainsi que l'accumulation de silice au fond de l'océan Austral ont été surestimées par le passé. Le comportement de l'océan Antarctique vis à vis du stockage sédimentaire de silice ne serait pas différent de celui des autres océans, contrairement à l'hypothèse de Nelson et al. (1995). Ceci conduit DeMaster (2002) à réévaluer le budget marin de la silice en accordant aux marges continentales un rôle de puits de Si plus important que cela n'avait été fait antérieurement. En particulier, la marge continentale sud-ouest africaine est le siège d'une accumulation sédimentaire de silice parmi les plus importantes de l'océan.

Par ailleurs, le taux de préservation de la silice biogène est supérieur à celui de la matière organique : le rapport Si/Corg des particules en cours d'exportation augmente avec la profondeur d'eau selon un facteur relativement invariable quelle que soit la zone de l'océan considérée (Pondaven et al., 2000 ; Ragueneau et al., 2002). Pour ces dernières raisons, et bien que les exportations de C et de Si vers le sédiment soient "découplées", l'accumulation sédimentaire de silice biogène est souvent utilisée comme marqueur de productivité dans les zones où la production carbonatée est faible (Ragueneau et al., 2000; 2002), et donc, d'intensité de la pompe biologique de CO_2 à l'échelle des variations glaciaires-interglaciaires.

Un deuxième phénomène renforce la relation entre les cycles du carbone et de la silice : la production biologique dans les régions HNLC (High Nitrate Low Chlorophyll), comme le Pacifique Equatorial, est principalement limitée par la concentration en Si des eaux de surfaces (Dugdale et al., 1995). Ainsi, dans ces régions, la pompe à silice et la capacité de la production biologique à réduire le flux vers l'atmosphère de CO₂ nouvellement porté en surface par l'upwelling varient en tandem.

Les variations de la productivité marine siliceuse joueraient par ailleurs un rôle déterminant dans les changements climatiques quaternaires. En effet, une diminution du rapport C inorganique /C organique des particules biogènes (C «rain ratio») exportées dans l'océan serait capable de diminuer l'alcalinité des eaux et, par là même, le CO₂ atmosphérique. La formation d'une mole de carbonate par le plancton résulte en la soustraction d'une mole de C dissous et de deux moles d'alcalinité dans l'océan de surface. Chaque mole de carbone organique exportée contribue au prélèvement de 1 mole de CO₂ dissous dans les eaux de surface. La pression partielle de CO₂ dans les eaux est proportionnelle à la concentration en CO₂ dissous dans les eaux de surface et inversement proportionnelle à l'alcalinité. Ainsi, la diminution de la production carbonatée au profit de la production siliceuse, résulterait en l'augmentation de l'alcalinité des eaux de surfaces, en retour, en la diminution de la pression partielle de CO₂ et, finalement, jouerait en faveur de la diminution de la P_{CO2} atmosphérique (Sigman et Boyle, 2000 ; Archer et al., 2000, entre autres). Cependant, de récentes études de pièges à sédiments mouillés à différentes profondeurs dans des zones oligotrophes, mésotrophes ou eutrophes de l'océan révèlent que le plancton carbonaté est un meilleur exportateur de carbone organique vers les fonds océaniques que ne l'est le plancton siliceux (Francois et al., 2002 ; Klaas et al., 2002). En effet, la forte sous-saturation en silice dans les eaux sur l'ensemble de la colonne d'eau provoque la dissolution de la silice à faible profondeur sous la surface, la libération du matériel organique ballasté par les frustules et sa décomposition subséquente. Les carbonates quant à eux sont préférentiellement dissous dans le sédiment. Ce phénomène tendrait donc à minimiser l'effet du «rain ratio» sur le pompage de CO₂ atmosphérique.

5.2) L'accumulation de silice biogène sur la marge sud africaine (Lüderitz)

L'accumulation de silice biogène a été estimée par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) sur sédiment total (voir méthode en annexe) dans la carotte MD962087 (1029 m) puis comparée aux résultats des comptages de diatomées réalisés par

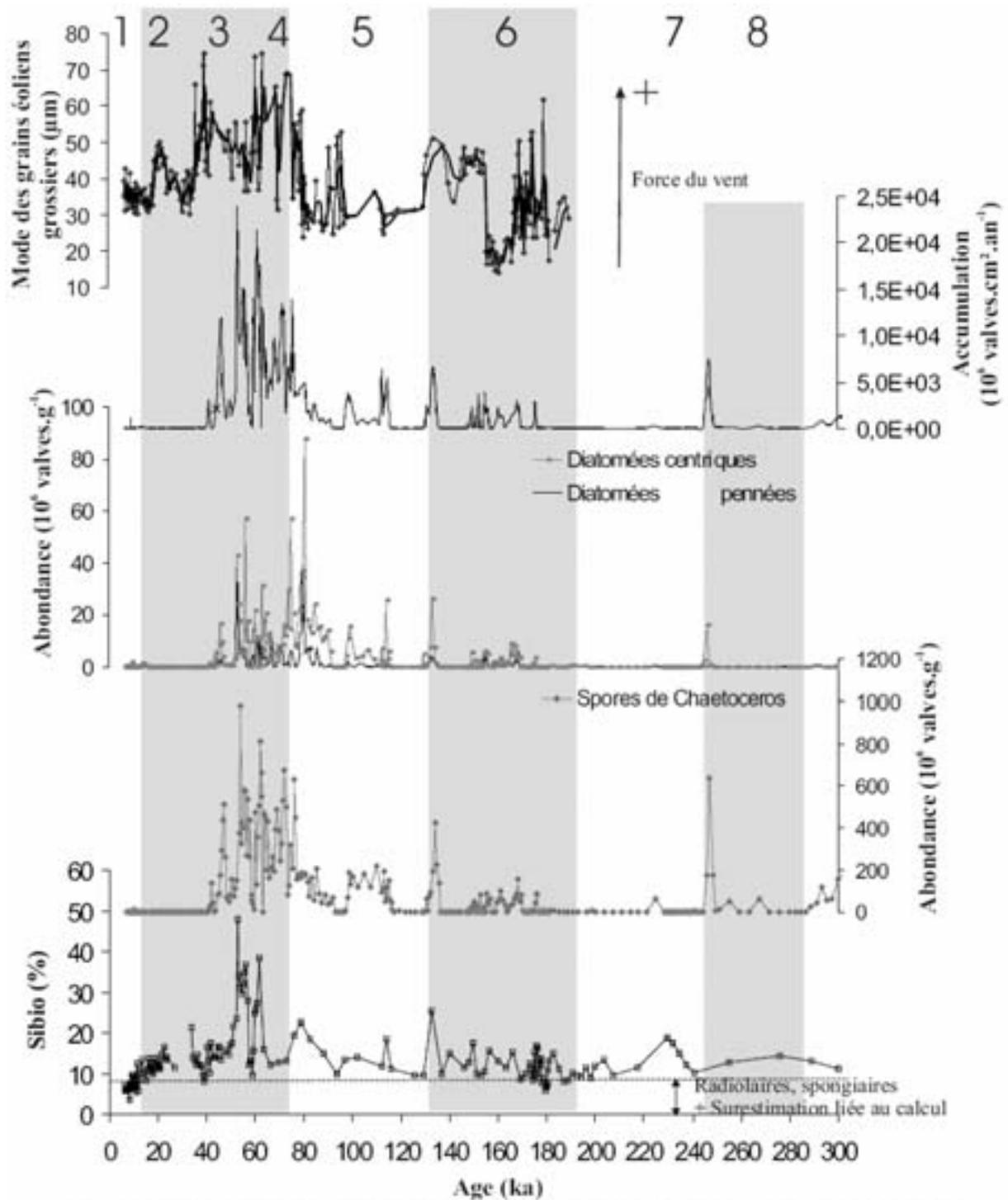


Figure II.19 : De bas en haut, contenu en silice biogène, abondances des spores de résistance des diatomées *Chaetoceros*, abondance des diatomées pennées et centriques, taux d'accumulation des diatomées dans la carotte MD962087 (Magniette, 1999), comparés au marqueur de force des vents (défini dans l'article 2). Les stades isotopiques 1 à 8 sont indiqués par des bandes grises (glaciaires) et blanches (interglaciaires).

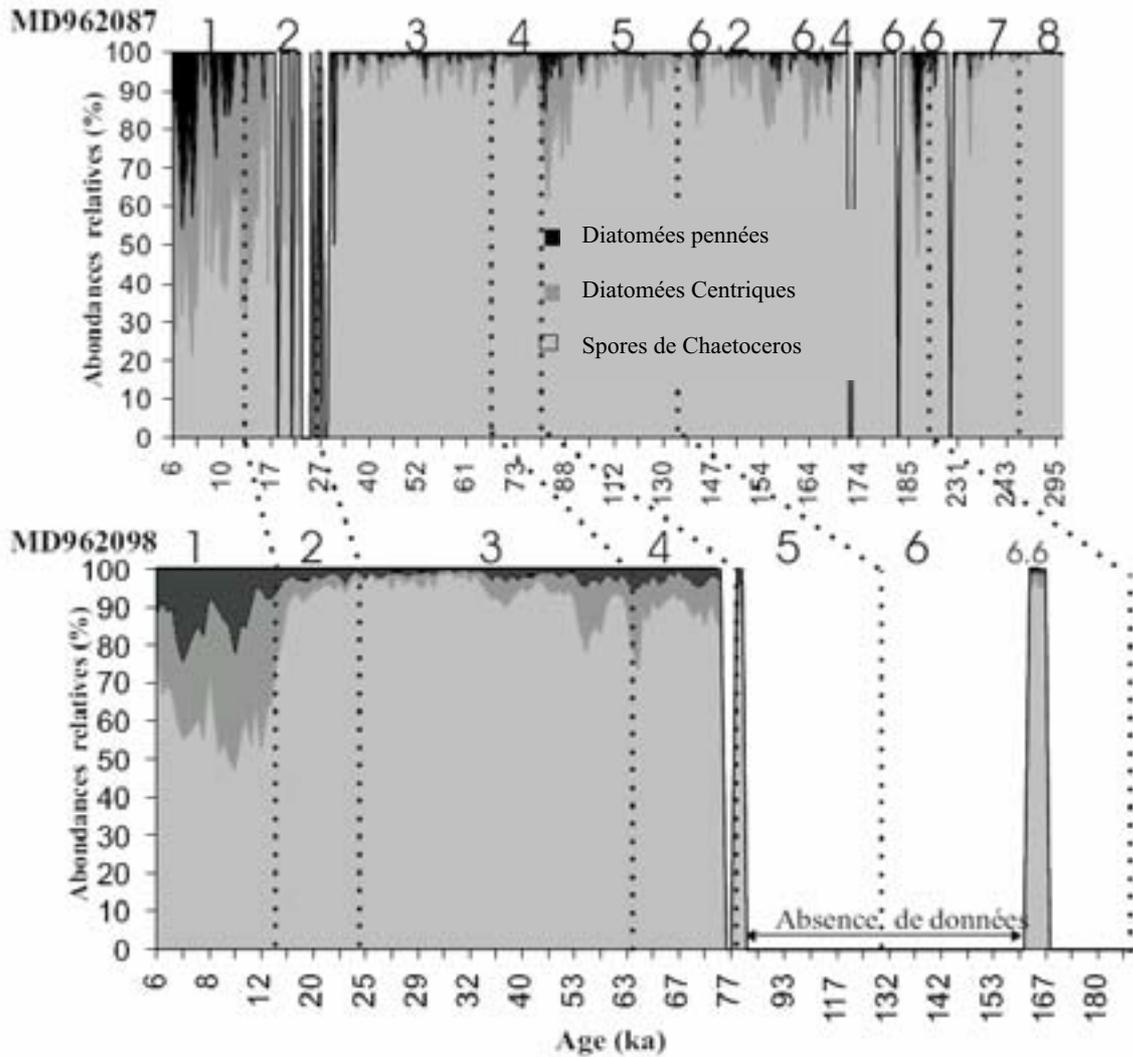


Figure II.20 : Abondances relatives des diatomées centriques, pennées et des spores de résistance de *Chaetoceros* dans les carottes MD962098 (Crespin, 2001) et MD962087 (Magniette, 1999).

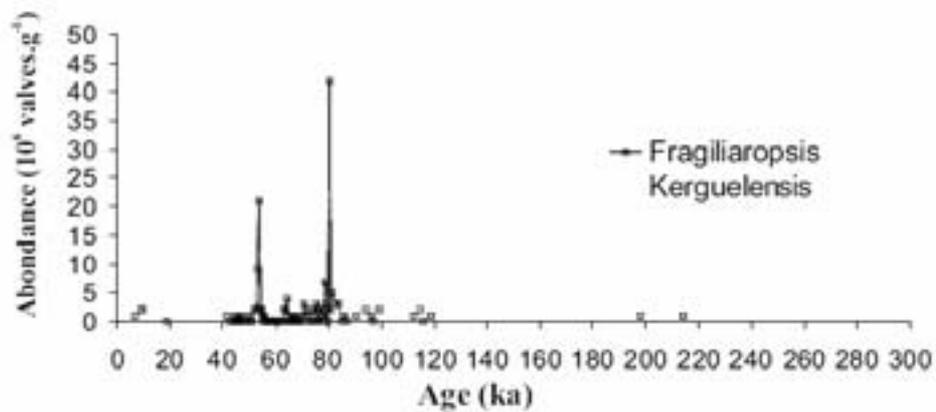


Figure II.21 : Abondance absolue de l'espèce *Fragiliaropsis kerguelensis* dans la carotte MD962087 (Magniette, 1999)

Nadège Magniette en 1999 dans la même carotte et par Julien Crespin en 2001 dans les sédiments de MD962098 (2900 m). Ces deux travaux ont en outre permis une caractérisation “spécifique” des diatomées (familles, genres ou espèces). Les résultats des deux carottes sont présentés successivement.

Production siliceuse et accumulation de diatomées au site MD962087

Dans la carotte de haut de pente, les variations du contenu en silice biogène (Sibio, %) sont en accord avec les abondances et les taux d'accumulation des diatomées et indiquent par conséquent que la fraction siliceuse du sédiment est en grande partie formée par les restes minéraux de ces microalgues (figure II.19). Les teneurs en Sibio du sédiment sont importantes et atteignent 50% au stade 3. En revanche, des taux d'accumulation de diatomées nuls correspondent à des teneurs de 10 à 20 % de Sibio. Les observations de frottis réalisés sur sédiment total révèlent que des restes de radiolaires et de spongiaires contribuent de façon notable à la fraction siliceuse et pourraient expliquer une partie de l'écart entre les accumulations de Sibio et de diatomées. Par ailleurs, le calcul des concentrations de Sibio à partir des absorbances IRTF semble induire une surestimation pour les valeurs faibles.

Les variations des accumulations et abondances de diatomées et de Sibio ne suivent pas les cyclicités glaciaires-interglaciaires, contrairement au COT : la production siliceuse est faible pendant les stades isotopiques glaciaires 2 et 6 et interglaciaires 1 et 7, très importante pendant les stades isotopiques 3 et 4 et variable pendant le stade 5. Les maxima d'accumulation et d'abondance de diatomées interviennent lors des épisodes de vents intenses (entre 40 et 90 ka B.P.) et d'accumulation maximale de MO sur la pente supérieure.

Trois “types” de diatomées ont été différenciés lors des comptages : les diatomées de l'ordre des centriques, de l'ordre des pennées et les spores de résistance des *Chaetoceros*. Leurs abondances absolue et relative sont données en figures II.20. Les spores de résistance de *Chaetoceros* dominent largement les assemblages sur l'ensemble de la période étudiée (> 90%, en moyenne), à l'exception de l'Holocène et du stade isotopique 6.6. Le genre *Chaetoceros* appartient à l'ordre des centriques et pousse aux hautes latitudes, dans les régions tempérées côtières et en surface des upwellings. Ces algues forment des spores de résistance dans des conditions de stress générées par une carence en azote ou du fait d'une limitation en lumière (aux hautes latitudes ou dans les eaux turbides). L'abondance des spores de *Chaetoceros* marque des conditions de surface changeantes et a été utilisée comme marqueur de paléoprodutivité et d'intensité des upwellings (Abrantes et al., 2000). Une

diminution de leurs abondances relative et absolue témoigne donc d'une diminution de la productivité liée à l'upwelling. L'occurrence de *Fragiliaropsis Kerguelensis*, diatomée originaire de l'océan austral, pendant les stades isotopiques 3 et 4 met en évidence l'influence des eaux intermédiaires Antarctiques sur la pente namibienne (figure II.21).

Ainsi, la cellule d'upwelling se développant sur le plateau était très active pendant les stades isotopiques 3 et 4, lorsque la force des vents était maximale. La production biologique était alors pour une grande part assurée par le plancton siliceux. Les stades isotopiques 2 et 6, également caractérisés par une productivité importante (TOC forts, nitrate disponible) et des vents relativement forts présentent de très faibles proportions de diatomées. La production primaire pendant ces intervalles était donc principalement assurée par le phytoplancton carbonaté où dépourvu de test minéral (probablement de type *Phaeocystis*).

Accumulation de diatomées au site MD962098

Les abondances et taux d'accumulation de diatomées dans la carotte MD962098 montrent des répartitions dans le temps bien différentes de celles mesurées en haut de pente (figure II.22). Alors que les maxima d'abondance et d'accumulation ont lieu à la fin du stade isotopique 3, le stade isotopique 4 est relativement pauvre en diatomées. Au contraire, le stade isotopique 2 est caractérisé par une accumulation intense de frustules siliceux et, en particulier, de spores de *Chaetoceros*, témoins de conditions d'upwelling actif. Les accumulations et abondances de diatomées sont très faibles pendant le stade 6.6, voire nulles (entre 190 et 168 ka B.P.). Nous ne disposons d'aucune donnée pour l'Eémien et les sous-stades 6.2 et 6.4. Néanmoins, une carotte (Geob 1710) prélevée à Walvis Bay à une profondeur d'eau de 2990 m présente des variations similaires à celles constatée dans MD962098 vis à vis de l'accumulation de diatomées et montre en outre des valeurs très faibles pendant le stade isotopique 5 et modérées pendant les sous-stades isotopiques 6.2 et 6.4 (Abrantes, 2000, figure II.22). Par ailleurs, les taux d'accumulation de diatomées pendant l'Holocène sont probablement surestimés du fait de l'expansion des sédiments du sommet de la carotte piston lors du carottage.

Les abondances des diatomées centriques, pennées et les spores de résistance de *Chaetoceros* ont également été estimées spécifiquement et montrent des variations similaires à celles observées haut de pente (figure II.20). Les spores de *Chaetoceros* dominent les assemblages jusqu'à 18 ka B.P. (>80%). La fin du stade 2 et l'Holocène sont marqués par la

participation croissante (jusqu'à 50%) des diatomées pennées et centriques. L'abondance relative de ces dernières est maximum autour de 12 ka B.P., celle des pennées augmente assez régulièrement de 18 ka B.P. à 6 ka B.P. (sommet de la carotte) où elle atteint une valeur maximale. Les diatomées centriques sont principalement constituées du genre *Coscinodiscus* et, dans une moindre mesure, des genres *Thalassiosira* et *Actinoptychus*. Les diatomées pennées apparaissent majoritairement sous la forme du genre *Thalassionema* (Figure II.23). Les genres *Coscinodiscus* et *Actinoptychus* poussent généralement en conditions oligotrophiques et sont, par conséquent, marqueurs de conditions faiblement productives (Romero et al., sous presse, par exemple). Les genres *Thalassiosira* et *Thalassionema* abondent dans les eaux chaudes tropicales (Romero et al., sous presse). Leur abondance dans les sédiments de la pente namibienne peut être due, soit à l'influence d'eaux chaudes tropicales, probablement en provenance du dôme Angolais, soit à l'augmentation des températures de surfaces en relation avec les déglaciations (Cf. plus loin).

L'espèce *Fragiliaropsis kerguelensis*, endémique de l'océan Austral, est présente en faible proportion de 80 à 6 ka B.P. (pas d'estimation au delà de cette période) et témoigne de l'influence des eaux Antarctiques (intermédiaires ou profondes) à la latitude de Lüderitz.

Le site MD962098 étant alimenté par des sédiments en partie advectés depuis le plateau et, dans une plus large mesure, produits au large de la rupture de pente, la comparaison des données des carottes MD962098 et MD962087 nous éclaire sur les variations de la production siliceuse au sein de la cellule associée à la rupture de pente. Celle-ci était importante pendant les stades isotopiques 2 et 3, plus faible pendant les stades isotopiques 4 et 1, presque nulle pendant le sous-stade isotopique 6.6. L'intensité des alizés ne semble pas constitué un facteur forçant majeur sur la production siliceuse dans cette cellule, si ce n'est pendant la dernière Terminaison (Cf. plus loin).

Des différences très nettes sont observées entre les deux sites vis à vis des répartitions temporelles de la production siliceuse, en particulier pendant les stades isotopiques 2 et 4. L'absence de données pendant le stade isotopique 5 et la fin du stade isotopique 6 dans la carotte MD962098 ne permet pas de pousser plus avant la comparaison entre les deux sites. Cependant, le découplage entre les dynamiques des nutriments des cellules du plateau et de la rupture de pente, précédemment mis en évidence par l'étude du rapport isotopique de l'azote, semble vérifié par les estimations des accumulations de diatomées en haut et bas de pente.

5.3) Causes des variations d'accumulation de silice biogène sur la pente namibienne

D'après la carotte de bas de pente (MD962098), la dernière déglaciation est marquée par un affaiblissement progressif de l'upwelling à partir de 18 ka B.P., comme en témoignent les abondances croissantes des genres *Coscinodiscus* et *Actinoptychus*. Ceci est en accord avec le marqueur de force des vents qui montre des intensités décroissantes entre 18 et 12 ka B.P. Pendant l'Holocène, les températures de surface (SST) augmentent (figure 3 de l'article 3) et permettent le développement de genres adaptés aux eaux plus chaudes comme *Azpeita*, *Thalassiosira* et *Thalassionema* entre 12 et 6 ka B.P.. Ce scénario semble également valide pour la cellule côtière, compte tenu de la similarité des distributions des familles de diatomées dans les deux carottes pendant cette période.

Le pic de diatomées pennées observé pendant le stade isotopique 6.6 dans la carotte MD962087 ne peut en revanche pas être relié à l'augmentation des SST associée à une déglaciation et à la relaxation de l'upwelling. Cependant, nous avons montré que les SST anormalement chaudes enregistrées dans la carotte de haut de pente pendant cette période sont liées à une influence accrue des eaux Angolaises, près de la côte, bien au sud de la position moyenne actuelle du Front Angola Benguela (ABF). De même, à la fin du stade isotopique 3 et pendant le dernier maximum glaciaire, des intrusions d'eaux Angolaises, bien que réduites en comparaison du stade isotopique 6.6., ont également été mises en évidence (Kirst et al., 1999 ; articles 2 et 3). La cellule côtière semble donc influencée, à la fois, par l'intensité des vents qui module l'activité de l'upwelling et par la zonalité des vents qui modifie l'advection des masses d'eau en provenance du dôme Angolais. Les intrusions d'eau tropicales chaudes et riches en nitrate s'accompagnent d'une production siliceuse très faible, malgré des conditions de vent relativement favorables et une disponibilité en nitrate propice à la prolifération du phytoplancton (article 3). Ceci suggère que les eaux en provenance du dôme Angolais sont plus pauvres en Silice que les eaux qui alimentent l'upwelling de Lüderitz pendant les stades isotopiques 3 et 4, par exemple : la production primaire est limitée par la silice près de la côte pendant ces intervalles.

Cependant, l'absence de diatomées dans les sédiments de la pente supérieure pendant le reste du stade 6 (170-128 ka B.P.) ne peut être expliquée par l'advection d'eau de surface tropicale. Par ailleurs, les variations de l'accumulation de diatomées sur la pente inférieure ne sont en phase ni avec les changements du régime des vents et de l'intensité de l'upwelling, ni avec les variations de la circulation de surface au niveau de l'ABF. Il nous faut par conséquent

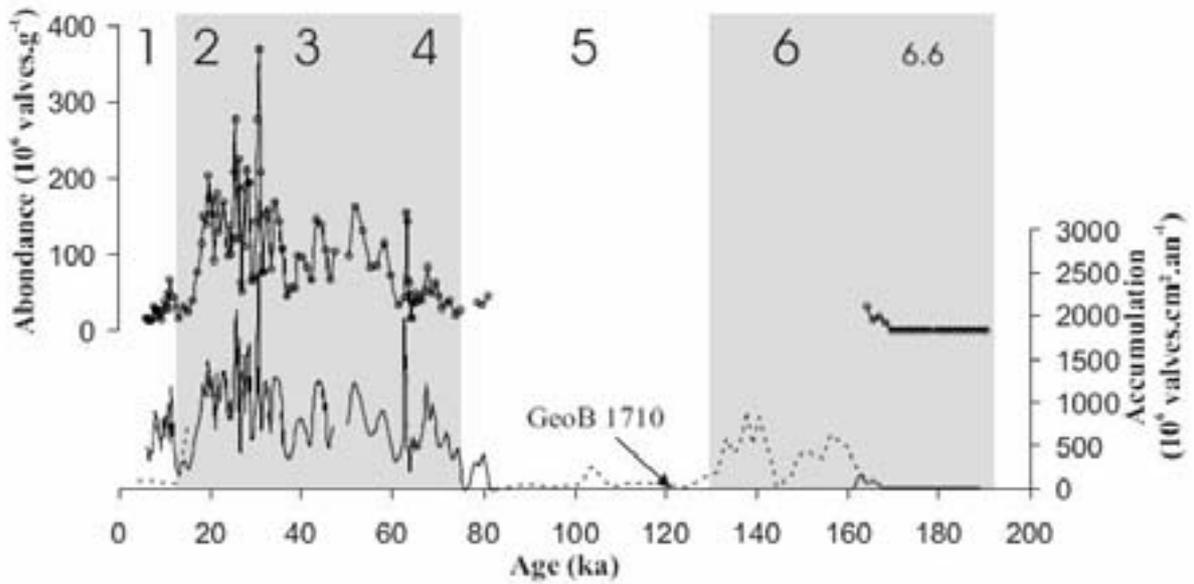


Figure II.22 : Taux d'accumulation et abondance absolue des diatomées dans la carotte MD962098 (Crespin, 2001). Les accumulations mesurées au large de Walvis Bay (GeoB 1710) sont montrées pour les intervalles non analysés dans MD962098 (Abrantes, 2000).

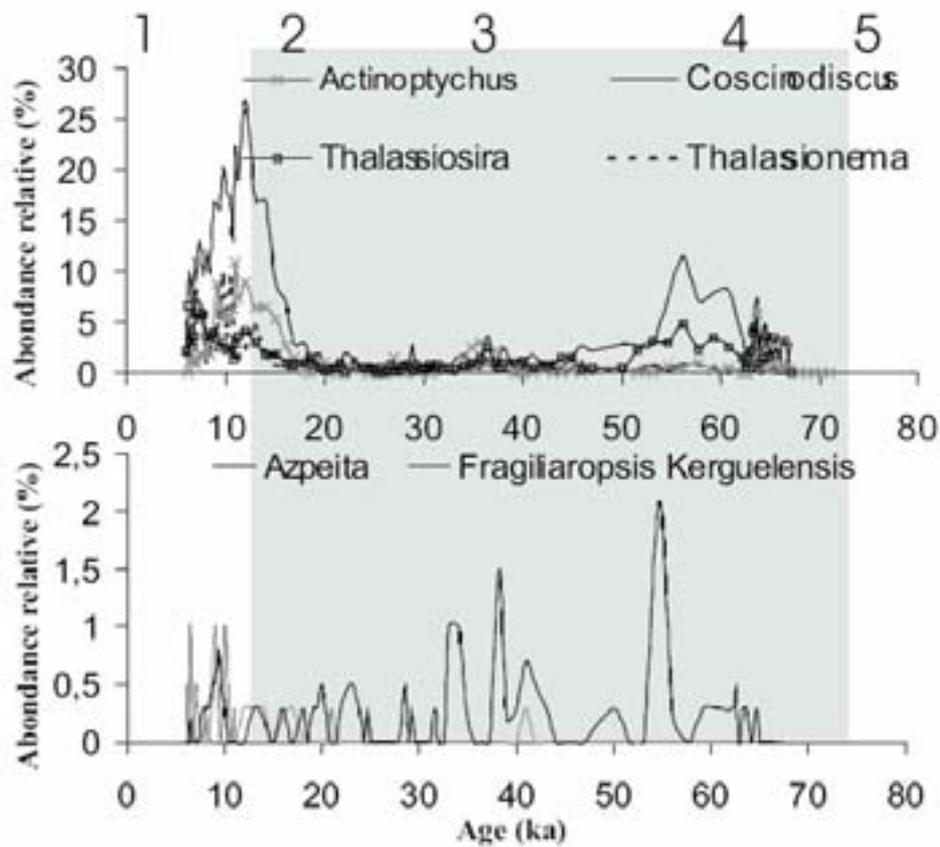


Figure II.23 : Abondances relatives des différents genres de diatomées identifiés et de l'espèce *F. kerguelensis*.

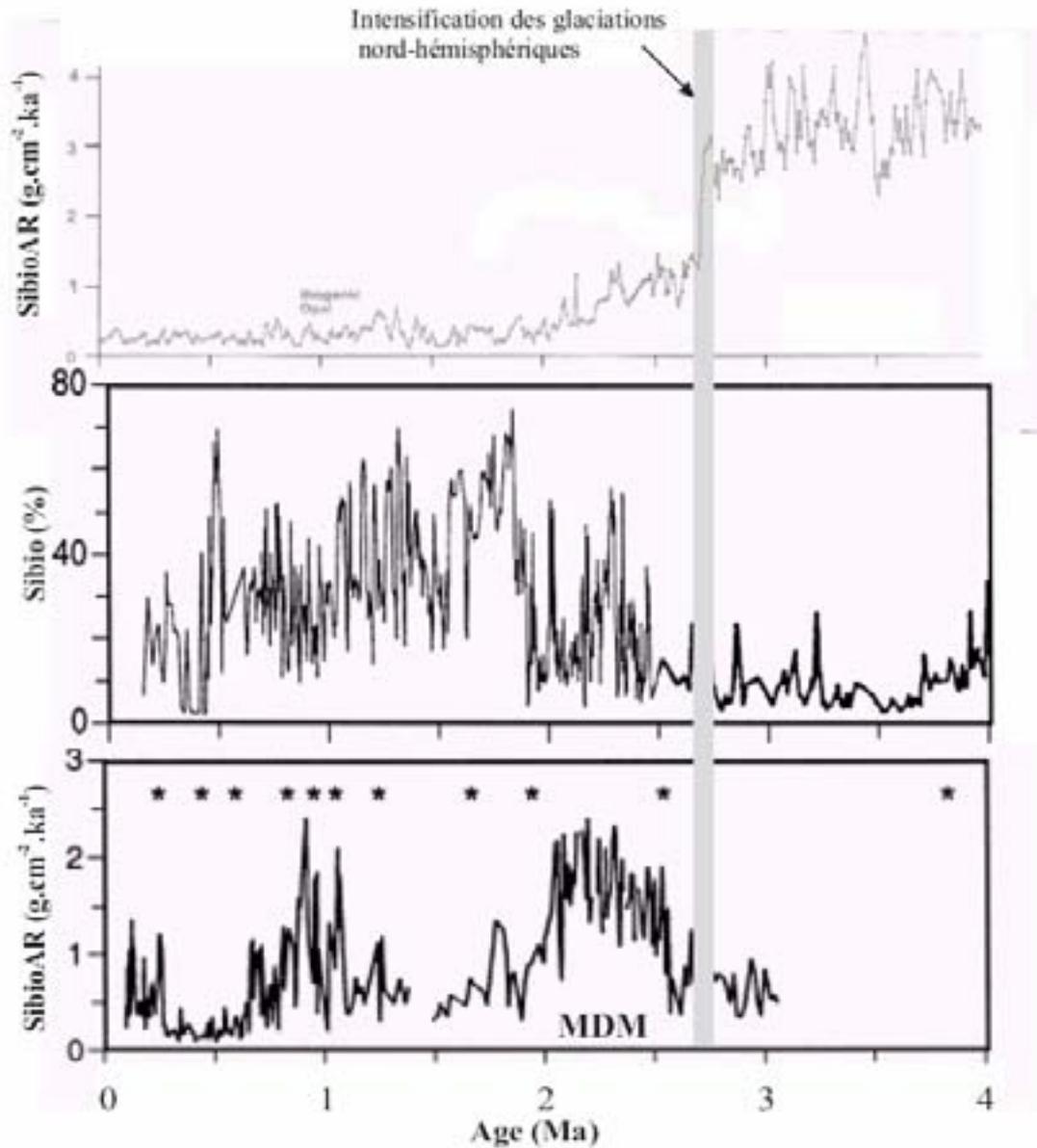


Figure II.24 : De haut en bas, accumulations (AR) de Sibio dans les sédiments de l'océan austral (67°34' S, 76°58'O) d'après Sigman et al. (2004), comparées aux teneurs en Sibio dans l'Atlantique Sub-Antarctique (site 704) et à l'accumulation de Sibio au site 1084 (Lüderitz) d'après Lange et al. (1999), depuis les 4 derniers Ma. MDM = Matuyama Diatom Maximum.

rechercher d'autres causes aux variations d'approvisionnement du système d'upwellings du Benguela en silicium dissous.

Berger et al. (1998) observent que depuis la mise en place des glaciations quaternaires l'accumulation de Sibio sur la pente continentale et le plateau namibiens n'est pas en phase avec les variations glaciaires-interglaciaires de la productivité et de l'intensité des upwellings sud africains (Opal paradox). Les auteurs expliquent ce découplage en invoquant une origine tropicale à la silice approvisionnant le Benguela : l'affaiblissement du courant du Benguela pendant les phases climatiques chaudes serait accompagné par l'advection, jusqu'à la latitude de Lüderitz, d'un courant de subsurface riche en silice en provenance du bassin Angolais. Toutefois, cette hypothèse est en contradiction avec, d'une part, le maximum de production siliceuse enregistré dans les carottes au coeur du stade isotopique 3, alors que le courant du Benguela était probablement très intense (Kirst et al., 1999) et les SST particulièrement froides à proximité de la côte et, d'autre part, les faibles teneurs en silice pendant les stades isotopiques 2 et 6.6 dans la carotte MD962097, alors que l'influence des eaux Angolaises à la latitude de Lüderitz était accrue.

Les eaux centrales, qu'elles proviennent du sud (ESACW) ou du nord (SACW) sont actuellement très pauvres en silice (figure II.18). Les eaux intermédiaires Antarctiques (AAIW), en revanche, présentent des teneurs très élevées en ce nutriment. Cependant, les eaux résurgentes au niveau de la côte namibienne sont essentiellement constituées des eaux centrales (Shannon, 1985) plongeant au niveau du front subtropical. Par ailleurs, la AAIW diffuse actuellement peu dans les eaux sus-jacentes (You, 1999) et la communication entre les eaux Antarctiques de surface situées au sud du Front Polaire (source de l'AAIW) et sub-antarctiques localisées au nord du Front Polaire est très ténue. L'approvisionnement en silice des upwellings du Benguela semble donc limité actuellement par cette configuration océanographique et explique les très faibles teneurs en diatomées des sédiments de la pente namibienne pendant l'Holocène et, potentiellement, pendant le stade isotopique 5.

Au Pliocène, jusqu'à 2,7 millions d'années (Ma) B.P., le climat de la terre était chaud et les océans polaires peu stratifiés (Sigman et al., 2004). La production et l'accumulation de Sibio étaient très faibles sur la marge continentale namibienne mais extrêmement importantes aux hautes latitudes (Haug et al., 1999 ; Sigman et al., 2004). Rapidement après l'initiation des glaciations dans l'Hémisphère Nord, à la fin du Pliocène, l'accumulation de silice biogène diminue drastiquement aux très hautes latitudes et augmente parallèlement dans le bassin Atlantique sub-antarctique et sur la marge namibienne où elle atteint un maximum autour de 2,1 Ma B.P. (figure II.24). Cet épisode est connu sous le nom de Matuyama Diatom

Maximum (Berger et al., 1998 ; Lange et al., 1999). Ainsi, il semble que l'augmentation de la stratification des masses d'eau aux pôles d'une part, et l'intensification du courant du Benguela en relation avec la mise en place de la circulation thermohaline quaternaire d'autre part, se soient accompagnées d'un déplacement de la production siliceuse des hautes vers les basses latitudes. Cette hypothèse séduisante peut-elle expliquer les variations enregistrées dans MD962098 à une échelle de temps plus courte ?

A l'échelle des cycles quaternaires, la diminution de la production siliceuse au sud du Front Polaire (FP), mise en évidence par Kumar et al. (1995) et Chase et al. (2003) parmi d'autres, en relation avec l'extension du couvert de glace, résulte en une diminution de l'utilisation de Si au sud du FP en périodes glaciaires (DelaRocha et al., 1998 ; Brzezinski et al., 2002 ; Anderson et al., 2002 ; Matsumoto et al., 2002). Le silicium dissous non utilisé pourrait, à la fois, enrichir l'AAIW et diffuser à travers le Front Polaire (FP), pour approvisionner en silice les eaux de surfaces sub-antarctiques (Anderson et al., 2002, figure II.25). Ces dernières sont à l'origine de la ESACW, leur enrichissement en Si serait donc capable de stimuler la production siliceuse en surface des upwellings sud africains. L'augmentation des apports en poussières éoliennes à la surface de l'océan aux hautes latitudes pendant les phases glaciaires aurait toutefois pu stimuler (par un apport en fer) la production biologique et l'utilisation de la silice (figure II.25) dans les eaux sub-antarctiques avant leur plongée au niveau du front sub-tropical (FST). Ce phénomène aurait été particulièrement actif dans la région Atlantique de l'océan sub-antarctique pendant le LGM, mais pas dans les régions Indienne et Pacifique (Chase et al., 2003).

Quoiqu'il en soit, la production siliceuse sur la pente inférieure de Lüderitz (MD962098) varie étroitement en phase avec les variations de la signature isotopique de la silice et serait donc contrôlée par l'utilisation relative du Si dissous en surface de l'océan austral (figure II.26). En outre, le flux de poussières éoliennes apportées à l'Antarctique semble jouer un rôle modulateur vis à vis de l'exportation de Si dissous entre le FP et le FST, et déterminer, au moins partiellement, la richesse en silice des eaux qui effectivement approvisionnent le système d'upwellings du Benguela. Lorsque l'utilisation de Si est très faible dans l'océan Antarctique mais que les apports en fer éolien sont importants, comme au stade isotopique 2 par exemple, la production siliceuse sur la marge namibienne est relativement importante. A la fin du stade 3, l'apport de poussière éolienne chute alors que la disponibilité en silice reste élevée, c'est alors que les maxima d'accumulation de diatomées sont enregistrées en bas de pente. Au stade 6.6, la très faible production siliceuse semble due à

l'utilisation importante de la silice dans les eaux Antarctiques, conjuguée à des flux de poussières relativement élevés (figure II.26).

Une augmentation de la stratification pendant les périodes glaciaires pourrait néanmoins avoir limité l'upwelling austral et donc l'apport de nutriment, nitrate et silicium, en surface (Francois et al., 1997). Dans ce cas, une utilisation plus faible de la silice au sud du Front Polaire, dont témoignent les faibles valeurs de $\delta^{30}\text{Si}$, ne garantit pas que l'exportation vers les basses latitudes était accrue. Il est également envisageable que la réduction des mélanges diffusifs à travers la pycnocline en relation avec une potentielle stratification ait induit un stockage des nutriments en subsurface. L'advection vers le nord de cette masse d'eau enrichie puis son incorporation dans la Subantarctic Mode Water, masse d'eau située entre 400 et 200 m de profondeur, pourraient avoir alimenté les upwellings du Benguela en silicium pendant les périodes froides (Romero et al., sous presse).

Par ailleurs, Brzezinski et al. (2002) mettent en évidence qu'en cas d'addition de fer dans le milieu de croissance, le phytoplancton siliceux tend à synthétiser davantage de matière organique relativement à la silice (Si/C et Si/N des particules biogènes décroissent) que lorsque ce micronutriment est plus limitant. L'augmentation du flux de poussière éolienne vers l'austral favoriserait l'exportation de Si vers les basses latitudes en causant la diminution de son taux d'assimilation par les diatomées (Brzezinski et al., 2002 ; Matsumoto et al., 2002). Ceci est concevable dans l'hypothèse où la réduction globale du rapport Si/N de la production siliceuse surpasse l'accroissement de la quantité de Sibio produite à la faveur d'une addition de fer. En revanche, l'absence de corrélation négative entre le signal isotopique de la silice et les flux de poussière à Vostok (figure II.26) ne plaide pas pour l'influence déterminante des variations du rapport Si/N de la production biologique en fonction de la disponibilité en fer assimilable.

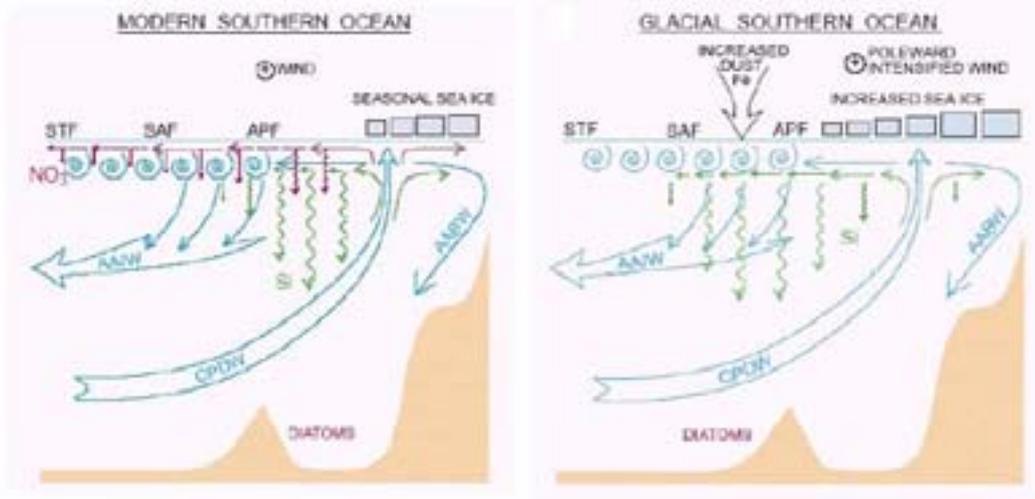


Figure II.25 : Utilisation de la silice au sud du front polaire et exportation vers les latitudes plus basses, actuellement (à gauche) et lors du dernier stade glaciaire (LGM, à droite). Au LGM, l'extension de la zone d'englacement au pôle permet l'utilisation moins immédiate de la silice et facilite son exportation au delà du FP. L'augmentation concomitante du flux de poussières éoliennes stimule la production siliceuse entre le FP et le FST. Anderson et al. (2002).

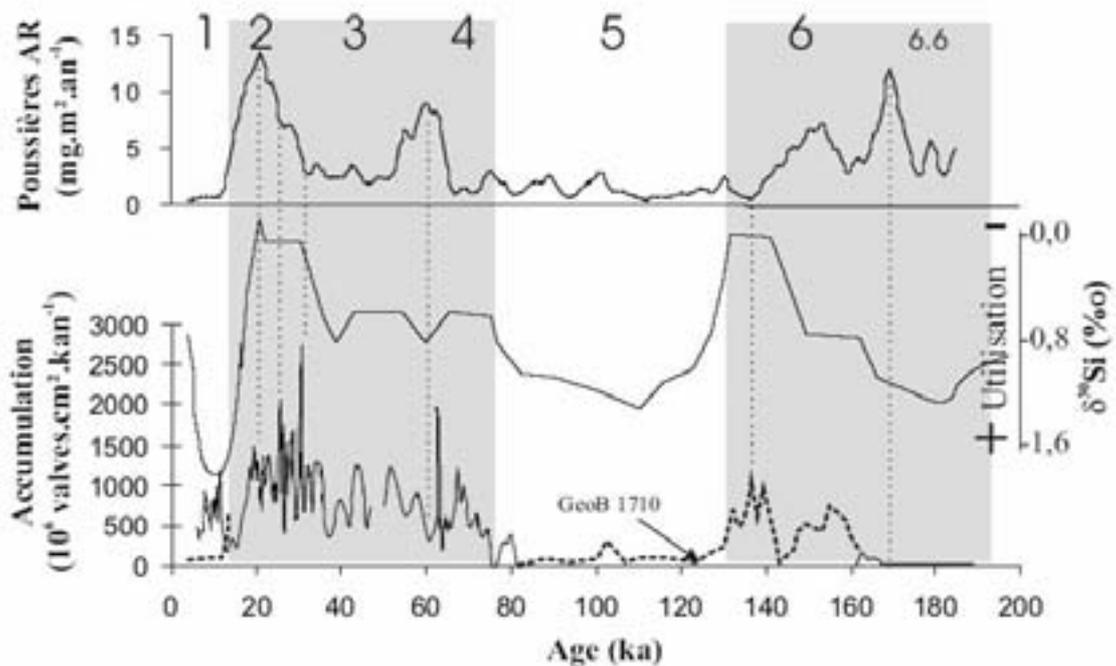


Figure II.26 : Taux d'accumulation des diatomées dans les carottes MD962098 (Crespin, 2001) et GeoB 1710 (Abrantes, 2000), comparés à l'utilisation de Si dissous au sud du Front Polaire (53°53'S, 4°56'O) d'après Brzezinski et al. (2002) et aux flux de poussières éoliennes à Vostok (Petit et al., 1999).

5. 4) Conclusions

L'approvisionnement en Si des upwellings sud africains semble relié à l'utilisation plus ou moins prononcée de ce nutriment dans l'océan austral. Il apparaît que la richesse en Si de la ESACW était supérieure pendant les stades isotopiques 2 à 4, comparé à l'Holocène et les stades isotopiques 5 et 6.6.

Nous estimons que l'enregistrement de la production siliceuse dans la carotte de bas de pente retranscrit les variations de la fertilité en Si des eaux centrales. L'advection d'eaux Angolaises à la latitude de Lüderitz peut en outre renforcer l'appauvrissement en Si des eaux de surface et expliquer l'absence de diatomée pendant le sous-stade 6.6 et la décroissance de l'accumulation de frustules au stade isotopique 2, mais ce phénomène semble avoir été moins prononcé que sur le plateau. La cellule côtière est également approvisionnée en Si par la ESACW. Au signal de disponibilité en silice des eaux provenant des hautes latitudes, se surimposent les effets (1) de l'activité physique de l'upwelling (conduite par l'intensité des vents) et (2) de l'advection le long de la côte d'eaux angolaises pauvres en silice (comparé à la ESACW glaciaire) entre 35 et 25 ka B.P. et entre 190 et 175 kyr B.P.

Ainsi, le «rain ratio» des particules biogènes exportées vers la pente continentale namibienne était minimum pendant le dernier glaciaire (stades 2-4 dans la cellule de rupture de pente et stades 3-4 sur le plateau). La silice, dont l'utilisation aux hautes latitudes est réduite, est exportée vers la marge continentale sud africaine, renforçant par là même l'efficacité de la pompe biologique de CO₂ (diminution du «rain ratio»). Ce couplage entre hautes et basses latitudes, suggéré récemment par Matsumoto et al. (2002), semble également avoir existé à la fin du Pliocène, lors de l'installation des glaciations quaternaires.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Les upwellings mondiaux agissent simultanément comme des puits et des sources de carbone pour l'atmosphère : d'une part, les producteurs primaires prélèvent le CO₂ dissous des eaux de surface pour constituer leurs parties organiques, d'autre part, la remontée des eaux de subsurface et la calcification du plancton calcaire induisent un dégazage de CO₂. Le bilan de l'activité des régions d'upwellings vis à vis des flux de carbone entre les réservoirs atmosphérique, d'une part, et océanique et sédimentaire, d'autre part, est susceptible d'avoir varié à l'échelle des cycles climatiques. Les upwellings sud africains, en vertu de l'activité physique intense qui y est observée et de la production primaire très importante qui se développe en surface, constituent un site "de choix" si l'on cherche à estimer les mécanismes par lesquels les upwellings côtiers influencent le cycle atmosphérique du carbone et sa séquestration dans l'océan et les sédiments. De nombreuses études ont par conséquent été conduites dans la région du Benguela (Little et al., 1997a et b ; Kirst et al., 1999 ; Romero et al., sous presse ;...). Néanmoins, la plupart d'entre elles ne sont basées que sur un nombre restreint de marqueurs et ne permettent de proposer des reconstitutions que parcellaires des mécanismes impliqués dans les variations de productivité des upwellings à l'échelle des cycles climatiques quaternaires.

Dans ce travail de thèse, l'utilisation de nombreux marqueurs, complémentaires et indépendants, ont permis d'appréhender le fonctionnement d'un des upwellings du système du Benguela de façon plus globale que cela n'avait été fait jusqu'à présent. En effet, notre étude tient à la fois compte des mécanismes qui, lors de l'exportation et l'enfouissement, conditionnent la séquestration durable du carbone organique dans le sédiment, et dans un deuxième temps, examine successivement les rôles joués par l'eustatisme, le vent et la circulation océanique sur l'exportation et le prélèvement de carbone dans la région de Lüderitz.

Les résultats exposés dans la première partie de l'ouvrage montrent que **l'enfouissement de carbone organique sur la pente continentale namibienne était globalement plus efficace pendant les périodes glaciaires du fait de flux de matière organique accrus vers le sédiment**. Ces flux agissent positivement sur l'initiation de mécanismes de fossilisation tels que la **sulfuration naturelle**. Par ailleurs, **des associations organo-minérales dans la colonne d'eau ont probablement été responsables de la**

protection pendant le transport d'une quantité non négligeable de MO, et assuré son accumulation sur la pente inférieure.

Perspective : *L'étude de particules organiques en cours de sédimentation, recueillies dans la colonne d'eau, la couche néphéloïde et à l'interface sédimentaire, permettrait de préciser les mécanismes d'association entre argile et matière organique dans la zone d'étude et le lien existant entre la neige marine et les agrégats observés dans les carottes.*

La **qualité pétroligène** de la matière organique accumulée est **bonne et constante sur la pente supérieure** quelle que soit la période climatique considérée, **plus faible et variable sur la pente inférieure**. La distribution spatio-temporelle de la qualité de la MO a été mise en relation, dans la première partie de l'ouvrage, avec la **distribution des modes de préservation**, eux même conditionnés par les **flux de MO** en provenance de la surface. Dans la deuxième partie de l'ouvrage, les enregistrements du signal isotopique de l'azote révèlent la **structure compartimentée de l'upwelling de Lüderitz et l'existence d'un découplage de la dynamique des nutriments et de la productivité entre une cellule de plateau**, toujours très active, **et une cellule de rupture de pente**, plus sensible aux variations climatiques. Ce découplage jette un nouvel éclairage sur les raisons de la distribution de la qualité de la MO sur la pente.

Les variations temporelle et spatiale des flux de MO parvenant au sédiment dépendent des fluctuations de la productivité et du niveau marin relatif, ces deux paramètres étant eux-mêmes contrôlés par le climat. **Les variations eustatiques ont partiellement gouverné l'exportation de carbone organique vers la pente continentale supérieure en déplaçant vers le large la zone de productivité maximum pendant les bas niveaux marins.** Par ailleurs, la relative constance du signal $\delta^{15}\text{N}$ de la carotte de haut de pente tend à montrer que **la productivité de la cellule côtière n'a pas drastiquement varié entre les phases glaciaires et interglaciaires.** Ainsi, le comportement de cette zone eutrophe de l'océan vis à vis du prélèvement de carbone ne se serait pas profondément modifié au rythme des variations climatiques et aurait, par conséquent, jouer un rôle négligeable dans les fluctuations du CO_2 atmosphérique. **La cellule de rupture de pente semble au contraire avoir oscillé entre des conditions plutôt oligotrophes pendant les phases interglaciaires, à mésotrophes voire eutrophes, pendant les stades glaciaires.**

Perspective : *Etudier plus systématiquement les zones de transitions entre régions eutrophes et oligotrophes, leur réponse vis à vis des changements climatiques ainsi que le forçage potentiel qu'elles exercent sur le flux de carbone, semble pertinent au vue de nos résultats.*

La productivité d'un upwelling est à la fois gouvernée par le taux de résurgence et la richesse en nutriments des eaux de subsurface. Les chapitres 3, 4 et 5 de la seconde partie du manuscrit révèlent que **la productivité, soutenue par l'apport de nitrate en surface, n'est que partiellement contrôlée par la force des alizés. Les advections de masses d'eaux Angolaises, Indiennes et l'utilisation des nutriments en Antarctique conditionnent l'alimentation en nitrate et silicium, le rendement et la nature de la production primaire de l'upwelling à l'échelle des cycles climatiques :**

L'étude granulométrique et statistique des sédiments silicoclastiques d'origine éolienne a permis la reconstruction des variations de la force des alizés avec une résolution inférieure au millier d'années. En outre, **le marqueur de force des vents, en accord avec les variations de température de surface (SST), constitue un témoin fidèle des fluctuations de l'activité physique de l'upwelling aux échelles orbitales.**

On considère généralement qu'une relation simple existe entre la productivité du système d'upwellings du Benguela et la force des alizés - ceci a été montré à l'échelle annuelle (Holmes et al., 2002). Nous avons révisé cette assertion en examinant les variations de productivité, de force des vents et de disponibilité en nutriments aux échelles orbitales. La comparaison entre le signal isotopique de l'azote sédimentaire et les indicateurs de productivité, d'une part, et les marqueurs d'intensité physique de l'upwelling (SSTs et taille des particules éoliennes) d'autre part, révèle que, sur des périodes de plusieurs milliers d'années, l'approvisionnement en nitrate vers la zone photique était contrôlé par la richesse en nitrate des eaux centrales plutôt que par l'intensité des vents. **Les fortes productivités associées à une disponibilité en nitrate importante pendant la transition 3/2 et le stade isotopique 6.6 ont été attribuées à l'apport d'eaux riches en nitrate en provenance du bassin Angolais. Au contraire, la pompe biologique de carbone constituée par le système d'upwellings du Benguela était affaiblie pendant les interglaciaires (en particulier les déglaciations et les optima climatiques) du fait d'une advection plus massive d'eau**

indienne, échappée de la rétroflexion des aiguilles, et provenant partiellement d'une zone dénitrifiante particulièrement active aux périodes considérées.

Ainsi, la dénitrification dans les zones d'oxygène minimum est susceptible d'influencer le bilan en nitrate et la productivité des autres régions de l'océan, comme le système du Benguela. Or, les mécanismes modulant la perte en azote par dénitrification ne sont pas encore entièrement compris.

Perspective : L'approvisionnement en oxygène dissous des bassins Pacifique et Indien aux profondeurs intermédiaires est assuré en grande partie par l'AAIW. L'estimation de la variabilité glaciaire-interglaciaire de la circulation de ces masses d'eau, par l'utilisation de marqueurs tels que le Mg/Ca des foraminifères benthiques et les isotopes du cadmium aux profondeurs intermédiaires, permettrait de tester les influences relatives de la circulation océanique et de la productivité sur le budget marin de l'azote dans ces zones.

La nature (siliceuse, calcaire ou sans test) de la production biologique a le potentiel de moduler les flux de carbone entre océan et atmosphère. Il ressort des résultats exposés dans le chapitre 5 de la deuxième partie que la disponibilité en silice des eaux résurgentes était supérieure pendant les stades isotopiques 2, 3 et 4 (stades 2-4 dans la cellule de rupture de pente et stades 3-4 sur le plateau). **Le « rain ratio » des particules biogènes exportées vers la pente continentale namibienne était minimum pendant ces périodes du fait d'une utilisation réduite de la silice aux hautes latitudes et d'une exportation accrue vers la marge continentale sud africaine.** Une telle situation a pu renforcer, localement, l'efficacité de la pompe biologique de CO₂.

Perspective : Vérifier l'existence d'un tel couplage entre hautes et basses latitudes et examiner son impact potentiel sur le climat nécessitent le développement d'études intégrées sur l'Océan Austral et les upwellings des basses latitudes sud.

Les dynamiques biologique et physique du système d'upwellings du Benguela sont caractérisées par une grande complexité liée à la morphologie du plateau (compartimentation cross-shore de l'upwelling) ainsi qu'à la position de ce système dans les circulations océaniques générale (circulation thermohaline) et régionale (proximité du bassin Angolais et de l'océan austral). Notre étude démontre que des modifications sensibles de la circulation générale ou des comportements physique et/ou biochimique des autres zones productives

« adjacentes » (océan austral) et même lointaines (océan nord indien) ont des répercussions notables sur la productivité de ce système et l'accumulation sédimentaire de la matière organique sur la pente continentale.

Références**A**

- Abrantes F. (2000) 200 000 yr diatom records from Atlantic upwelling sites reveal maximum productivity during LGM and a shift in phytoplankton community structure at 185 000 yr. *Earth and Planetary Science Letters* 176, 7-16.
- Abrantes F., Meggers H., Nave S., Bollman J., Palma S., Sprengel C., Henderiks J., Spies A., Salgueiro E., Moita T., and Neuer S. (2002) Fluxes of micro-organisms along a productivity gradient in the Canary Islands region (29 degrees N): implications for paleoreconstructions. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49, 3599-3629.
- Adam P., Schneefenburger P., Schaeffer P., and Albrecht P. (2000) Clues to early diagenetic sulfurization processes from mild chemical cleavage of labile sulfure-rich geomacromolecules. *Geochimica Cosmochimica Acta* 64, 3585-3503.
- Allard B., Templier J., and Largeau C. (1997) Artifactual origin of mycobacterial bacteran. Formation of melanoidin-like artifact macromolecular material during the usual isolation process. *Organic Geochemistry* 26, 691-703.
- Allredge A. L. and Jackson G. A. (1995) Aggregation in Marine Systems - Preface. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 42, 1-7.
- Allredge A. (1998) The carbon, nitrogen and mass content of marine snow as a function of aggregate size. *Deep-Sea Research part I* 45, 529-541.
- Allredge A. L. and Silver M. W. (1888) Characteristic, dynamics and significance of marine snow. *Progress in Oceanography* 20, 41-82.
- Aller R. C. (1994) Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effect of redox oscillation. *Chemical Geology* 114, 331-341.
- Altabet M. A. (2001) Nitrogen isotopic evidence for micronutrient control of fractional NO₃-utilization in the equatorial Pacific. *Limnology and Oceanography* 46, 368-380.
- Altabet M. A. and Francois R. (1994) Sedimentary Nitrogen Isotopic Ratio As a Recorder For Surface Ocean Nitrate Utilization. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 103-116.
- Altabet M. A., Francois R., Murray D.W. and Prell W.L., 1995. Climate related variations in denitrification in the Arabian Sea from ediment 15N/14N ratios. *Nature* 373, 506-509.
- Altabet M. A., Pilskaln C., Thunell R., Pride C., Sigman D., Chavez F., and Francois R. (1999a) The nitrogen isotope biogeochemistry of sinking particles from the margin of the Eastern North Pacific. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 46, 655-679.
- Altabet M. A., Murray D. W., and Prell W. L. (1999b) Climatically linked oscillations in Arabian Sea denitrification over the past 1 m.y.: Implications for the marine N cycle. *Paleoceanography* 14, 732-743.
- Altabet, M. A., Nitrogen Isotopic Evidence For the Source and Transformation of Sinking Particles in the Open Ocean. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 201, 41-GEOC (1991).
- Anderson R. F., Chase Z., Fleisher M. Q., and Sachs J. (2002) The Southern Ocean's biological pump during the Last Glacial Maximum. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49, 1909-1938.
- Antoine D., Andre J. M., and Morel A. (1996) Oceanic primary production .2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll. *Global Biogeochemical Cycles* 10, 57-69.
- Archer D., Winguth A., Lea D., and Mahowald N. (2000) What caused the Glacial/Interglacial atmospheric pCO₂ cycles? *Reviews of Geophysics* 38, 159-189.

- Archer D. and Maier-Reimer E. (1994) Effect of Deep-Sea Sedimentary Calcite Preservation On Atmospheric Co₂ Concentration. *Nature* 367, 260-263.
- Armstrong R. A., Lee C., Hedges J. I., Honjo S., and Wakeham S.G. (2002) A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep-Sea Research II* 49, 219-236.
- Arnarson T. S. and Keil R. G. (2001) Organic-mineral interactions in marine sediments studied using density fractionation and X-ray photoelectron Spectroscopy. *Organic Geochemistry* 32, 1401-1415.
- Aycard M., Derenne S., Largeau C., Mongenot T., Tribouvillard N., and Baudin F. (2003) Formation pathways of proto-kerogens in Holocene sediments of the upwelling influenced Cariaco Trench, Venezuela. *Organic Geochemistry* 34, 701-718.

B

- Bailey, G.B., 1987, The role of regeneration from the sediment in the supply of nutrients to the euphotic zone in the Southern Benguela system. *South African Journal of Marine Science* 5, 273-285.
- Bang N.D., 1971. The Southern Benguela region in February 1966. Part II. Bathythermography and air-sea interactions. *Deep-Sea Research* 18, 209-224.
- Barange M. and Pillar S. C. (1992) Cross-Shelf Circulation, Zonation and Maintenance Mechanisms of *Nyctiphanes-Capensis* and *Euphausia-Hanseni* (Euphausiacea) in the Northern Benguela Upwelling System. *Continental Shelf Research* 12, 1027-1042.
- Barton E.D., Huyer A., and Smith R.L. (1977) Temporal variation observed in the hydrographic regime near Cabo Corveiro in the NW African upwelling region, February to April 1974. *Deep-Sea Research* 24, 7-23
- Bayon G., Germain C. R., Nesbitt R. W., Bertrand P., and Schneider R. R. (2003) Increased input of circumpolar deep water-borne detritus to the glacial SE Atlantic Ocean. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4.
- Behrenfeld M. J. and Falkowski P. G. (1997) Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. *Limnology and Oceanography* 42, 1-20.
- Benalioulhaj S. and Trichet J. (1990) Comparative study by infra red spectroscopy of the organic matter of phosphate-rich (Oulad Abdoun basin) and black shale (Timadhit basin) series (Morocco). *Organic Geochemistry* 16, 649-660.
- Berger, W.H., Smetacek, V.S., and Wefer, G. (1989) Ocean productivity and paleoproductivity : an overview. In « Productivity of the Ocean: Present and Past » (Berger, W.H., Smetacek, V.S., and Wefer, G. Eds) pp. 429-455, J. Wiley and Sons, Chichester.
- Berger, W.H., Wefer, G. (1996) Expeditions into the past: Paleoceanographic studies in the South Atlantic. In « The South Atlantic: Present and Past Circulation » (Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., and Webb, D.J., Eds) pp. 363-410, Springer Verlag, Berlin.
- Berger W. H., Lange C. B., and Wefer G. (2002) Upwelling History of the Benguela-Namibia system: a synthesis of leg 175 results. In "Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific results, Vol. 175" (G. Wefer, Berger, W.H., and Richter, C., Eds) pp. 1-103.
- Berger, W.H., Wefer, G., Richter, C., Lange, C.B., Giraudeau, J., Hermlin, O., Shipboard Scientific Party, (1998) The Angola-Benguela upwelling system: paleoceanographic synthesis of shipboard results from Leg 175. In « Proceeding. ODP, Initial Report, 175 » (Wefer, G., Berger, W.H., and Richter, C., Eds), pp.505-532.
- Berger W. H. and Wefer G. (2002) On the reconstruction of upwelling history: Namibia upwelling in context. *Marine Geology* 180, 3-28.
- Berger W. H., Lange C. B., and Perez M. E. (2002) The early Matuyama Diatom Maximum off SW Africa: a conceptual model. *Marine Geology* 180, 105-116.

-
- Berger A. and Loutre M. F. (1992) Astronomical Solutions For Paleoclimate Studies Over the Last 3 Million Years. *Earth and Planetary Science Letters* 111, 369-382.
- Berner R.A. (1980) *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press, Princetown. 241 pp.
- Bertaux J., Fröhlich F., and Ildéfonse P., 1998. Multicomponent analysis of FTIR spectra: quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 68, 4440-4447.
- Bertrand P. and Lallierverges E. (1993) Past Sedimentary Organic-Matter Accumulation and Degradation Controlled By Productivity. *Nature* 364, 786-788.
- Bertrand P., Lallierverges E., and Boussafir M. (1994) Enhancement of Accumulation and Anoxic Degradation of Organic-Matter Controlled By Cyclic Productivity - a Model. *Organic Geochemistry* 22, 511-520.
- Bertrand P., Pedersen T. F., Martinez P., Calvert S., and Shimmield G. (2000) Sea level impact on nutrient cycling in coastal upwelling areas during deglaciation: Evidence from nitrogen isotopes. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 341-355.
- Bertrand P., Pedersen T. F., Schneider R., Shimmield G., Lallier-Verges E., Disnar J. R., Massias D., Villanueva J., Tribovillard N., Huc A. Y., Giraud X., Pierre C., and Venec-Peyre M.-T. (2003) Organic-rich sediments in ventilated deep-sea environments: Relationship to climate, sea level, and trophic changes. *Journal OF Geophysical Research* 108, 1-11.
- Bertrand P., Giraudeau J., Malaizé B., Martinez P., Gallinari M., Pedersen T. F., Pierre C., and Venec-Peyré M.-T. (2002) Occurrence of an exceptional carbonate dissolution episode during early glacial isotope stage 6 in the Southern Atlantic. *Marine Geology* 180, 235-248.
- Bock M.J. and Mayer L.M. (2000) Mesodensity Organo-clay associations in a near-shore sediment. *Marine Geology* 163, 65-75.
- Boussafir M., Gelin F., Lallier-Vergès E., Derenne S., Bertrand P., and Largeau C. (1995) Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK: source organisms, preservation processes, and origin of microcycles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59, 3731-3747.
- Boussafir M. and Lallier-Vergès E. (1997) Accumulation of organic matter in the Kimmeridge Clay Formation (KCF): an update fossilisation model for marine petroleum source-rocks. *Marine and Petroleum Geology* 14, 75-83.
- Boussafir M., Lallier-Vergès E., Bertrand P., and Badaut-Trauth D. (1994) Structure ultrafine de la matière organique des roches mères du Kimmeridgien du Yorkshire (UK). *Bulletin of the Geological Society France* 165, 355-363.
- Boyd A.J., Salat J., and Maso M. (1987) The seasonal intrusion of relatively saline water on the shelf of northern and central Namibia. *South African Journal of Marine Science* 5, 107-120.
- Boyd, A.J., 1987. *The oceanography of the Namibian shelf*. Ph.D. Thesis, University of Cape Town. 247 pp.
- Brandes J. A. and Devol A. H. (1997) Isotopic fractionation of oxygen and nitrogen in coastal marine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61, 1793-1801.
- Brandes J. A. and Devol A. H. (2002) A global marine-fixed nitrogen isotopic budget: Implications for Holocene nitrogen cycling. *Global Biogeochemical Cycles* 16.
- Brandes J. A., Devol A. H., Yoshinari T., Jayakumar D. A., and Naqvi S. W. A. (1998) Isotopic composition of nitrate in the central Arabian Sea and eastern tropical North Pacific: A tracer for mixing and nitrogen cycles. *Limnology and Oceanography* 43, 1680-1689.
-

-
- Bremner J. M. and Willis J. P. (1993) Mineralogy and Geochemistry of the Clay Fraction of Sediments From the Namibian Continental-Margin and the Adjacent Hinterland. *Marine Geology* 115, 85-116.
- Brock J. C., McClain C. R., Luther M. E., and Hay W. W. (1991) The Phytoplankton Bloom in the Northwestern Arabian Sea During the Southwest Monsoon of 1979. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 96, 20623-20642.
- Broecker W. S. and Henderson G. M. (1998) The sequence of events surrounding Termination II and their implications for the cause of glacial-interglacial CO₂ changes. *Paleoceanography* 13, 352-364.
- Broecker W.S. and Peng T.-H. (1984) Tracers in the sea. A Publication of the Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia, Palisades, New York, Eldigio Press, 690 pp.
- Brzezinski M. A., Pride C. J., Franck V. M., Sigman D. M., Sarmiento J. L., Matsumoto K., Gruber N., Rau G. H., and Coale K. H. (2002) A switch from Si(OH)(4) to NO₃-depletion in the glacial Southern Ocean. *Geophysical Research Letters* 29(12).
- Burd A. B., Moran S. B., and Jackson G. A. (2000) A coupled adsorption-aggregation model of the POC/Th-234 ratio of marine particles. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 47, 103-120.

C

- Calvert S. E., and Pedersen T. F. (1992) Organic carbon accumulation and preservation in marine sediments: how important is anoxia? In « Productivity, Accumulation and Preservation of Organic Matter in Recent and Ancient Sediments » (Whelan J. K., and Farrington J. W., Eds) pp. 231–263. Columbia University Press.
- Calvert S. E. and Pedersen T. F. (1993) Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments : Implications for the geological record. *Marine Geology* 113, 67-88.
- Calvo E., Villanueva J., Grimalt J. O., Boelaert A., and Labeyrie L. (2001) New insights into the glacial latitudinal temperature gradients in the North Atlantic. Results from U_K³⁷ sea surface temperatures and terrigenous inputs. *Earth and Planetary Science Letters* 188, 509-519.
- Candfield D.E. (1989) Sulphate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments. *Deep-Sea Research* 36, 121-138.
- Canfield D. E. (1994) Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology* 114, 315-329.
- Candfield D. E. (1993) Organic matter oxidation in marine sediments. In “Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Changes”, NATO series, Vol. 14 (R. Wollast, Mackenzie, F.T., Chou, L., Eds), pp. 1-61. Springer, Berlin.
- Carr M. E. (2002) Estimation of potential productivity in Eastern Boundary Currents using remote sensing. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49, 59-80.
- Chapman P. and Shannon L.V., (1987) Seasonality in the oxygen minimum layers at the extremities of the Benguela system. *South African Journal of Marine Science* 5, 51-62.
- Chase Z., Anderson R. F., Fleisher M. Q., and Kubik P. W. (2003) Accumulation of biogenic and lithogenic material in the Pacific sector of the Southern Ocean during the past 40,000 years. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 50, 799-832.
- Christensen B. A., Kalbas J. L., Maslin M., and Murray R. W. (2002) Paleoclimatic changes in southern Africa during the intensification of Northern Hemisphere glaciation: evidence from ODP Leg 175 Site 1085. *Marine Geology* 180, 117-131.
- Clark P. U., Pisias N. G., Stocker T. F., and Weaver A. J. (2002) The role of the thermohaline circulation in abrupt climate change. *Nature* 415, 863-869.

-
- Clemens S. C. (1998) Dust response to seasonal atmospheric forcing: Proxy evaluation and calibration. *Paleoceanography* 13, 471-490.
- Clemens S. C. and Prell W. L. (1990) Late Pleistocene variability of Arabian sea summer monsoon winds and continentale aridity: eolian records from the lithogenic component of deep-sea sediments. *Paleoceanography* 5, 109-145.
- Collins M. J., Bishop A. N., and Farrimond P. (1995) Sorption by mineral surfaces: rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation? *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59, 2387-2391.
- Crespin J. (2001) Etude des variations océanographiques de la cellule de Lüderitz (upwelling du Benguela, Sud-Est Atlantique) au cours des derniers 70.000 ans. DEUG Université Bordeaux 1, 29 pp.
- Crowley T. J. (2000) CLIMAP SSTs re-revisited. *Climate Dynamics* 16, 241-255.
- Crusius J. and Thomson J. (2000) Comparative behavior of authigenic Re, U, and Mo during reoxidation and subsequent long-term burial in marine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 64(13), 2233-2242.
- Crusius J., Calvert S., Pedersen T. and Sage D. (1996) Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 145, 65-78.

D

- Dauwe B., Middelburg J. J., and Herman P. M. J. (2001) Effect of oxygen on the degradability of organic matter in subtidal and intertidal sediments of the North Sea area. *Marine Ecology-Progress Series* 215, 13-22.
- De La Rocha C. L., Brzezinski M. A., DeNiro M. J., and Shemesh A. (1998) Silicon-isotope composition of diatoms as an indicator of past oceanic change. *Nature* 395, 680-683.
- Demaison G., and Moore G.T. (1980) Anoxic environments and oil source bed genesis. *AAPG Bulletin-American Association of Petroleum Geologists* 64, 1179-1209.
- DeMaster D. J. (2002) The accumulation and cycling of biogenic silica in the Southern Ocean: revisiting the marine silica budget. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49, 3155-3167.
- Derenne S., Largeau C., Casadevall E., and Connan J., (1988) Comparison of torbanites of various origins and evolutionary stages. Bacterial contribution to their formation. Cause of the lack of botryococane bituminens. *Organic Geochemistry* 12, 43-59.
- Derenne S., Largeau C., Hetényi M., Brukner-Wein A., Connan J., and Lugardon B. (1997) Chemical structure of the organic matter in a Pliocene maar-type shale: Implicated Botryococcus race strains and formation pathways. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61, 1879-1889..
- Derenne S., Le Berre F., Largeau C., Hatcher P., Connan J., and Raynaud J. F. (1991) Formation of ultralaminae in marine kerogens via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae. *Organic Geochemistry* 19, 345-350.
- Desprairies A., Bachaoui M., Ramdani A., Tribovillard N. (1995) Clay diagenesis in organic-rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (G.-B.): implication for palaeoclimatic interpretations. In "Organic Matter Accumulation, Lecture Notes in Earth Sciences"(Lallier-Vergès E , Tribovillard N, Bertrand P. Eds). pp 63-88, Springer.
- Dingle R. V., Bremner J. M., Giraudeau J., and Buhmann D. (1996) Modern and palaeo-oceanographic environments under Benguela upwelling cells off southern Namibia. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 123, 85-105.
- Disnar J.-R. and Ramanampisoa L. (1995) Palaeoproduction control on anoxia and organic matter preservation and accumulation in the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire

- (G.-B.): molecular assessment. In "Organic Matter Accumulation, Lecture Notes in Earth Sciences"(Lallier-Vergès E , Tribovillard N, Bertrand P. Eds). pp 49-62, Springer.
- Dittmar T. and Birkicht M. (2001) Regeneration of nutrients in the northern Benguela upwelling and the Angola-Benguela Front areas. *South African Journal of Science* 97, 239-246.
- Dugdale R. C. and Wilkerson F. P. (2001) Sources and fates of silicon in the ocean: the role of diatoms in the climate and glacial cycles. *Scientia Marina* 65, 141-152.
- Durand, B., Nicaise, G., 1980. Procedures for kerogen isolation. In "Kerogen" (Durand, B., Ed.) pp. 33–53, Technip, Paris.

E

- Eglinton T.I., Irvine J.E., Vairavamurthy A., Zhou W., and Manowitz B. (1994). Formation and diagenesis of macro-molecular organic sulfur in Peru margin sediments. *OrganicGeochemistry* 22, 781-799.
- Elliot M., Labeyrie L., and Duplessy J. C. (2002) Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Dansgaard-Oeschger temperature oscillations (60-10 ka). *Quaternary Science Reviews* 21, 1153-1165.
- Emerson S., and Hedges J.I. (1988) Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Palaeoceanography* 3, 621-634.
- Epley R. W., Stewart E., Abbot M. R., and Heyman V. (1985) Estimating ocean primary production from satellite chlorophyll, introduction to regional differences and statistics for the Southern California Bight. *Journal of Plankton Research* 7, 57-70.
- Epley R. W. and Peterson B. J. (1979) Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep-sea. *Nature* 282, 677-680
- Espitalié J., Deroo G., and Marquis F. (1985) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications; première partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 563-579.

F

- Falkowski P. G. (1997) Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature* 387, 272-275.
- Fisher G., Ratmeyer V., and Wefer G. (2000) Organic carbon fluxes in the Southern Ocean: relationship to primary production compiled from satellite radiometer data. *Deep-sea Research II* 47, 1961-1997.
- Follows M., and Dutkiewicz S. (2002) Meteorological modulation of the North Atlantic spring bloom. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49, 321-344.
- Francois R., Honjo S., Krishfield R., and Manganini S. (2002) Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 16(4).
- Francois R., Altabet M. A., Yu E. F., Sigman D. M., Bacon M. P., Frank M., Bohrmann G., Bareille G., and Labeyrie L. D. (1997) Contribution of Southern Ocean surface-water stratification to low atmospheric CO₂ concentrations during the last glacial period. *Nature* 389, 929-935.
- Francois R., Bacon M.P., Altabet M.A. and Labeyrie L.D. (1993) Glacial Interglacial Changes in Sediment Rain Rate in the South-West Indian Sector of Sub-Antarctic Waters As Recorded By Th-230, Pa-231, U, and Delta-N-15. *Paleoceanography* 8, 611-629.
- Freudenthal T., Meggers H., Henderiks J., Kuhlmann H., Moreno A., and Wefer G. (2002) Upwelling intensity and filament activity off Morocco during the last 250,000 years. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49, 3655-3674.

- Freudenthal T., Wagner T., Wenzhofer F., Zabel M., and Wefer G. (2001) Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: Evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 65, 1795-1808.
- Furukawa Y. (2000) Energy-filtering transmission electron microscopy (EFTEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS) investigation of clay-organic matter aggregates in aquatic sediments. *Organic Geochemistry* 31, 735-744.

G

- Ganachaud A. and Wunsch C. (2003) Large-scale ocean heat and freshwater transports during the World Ocean Circulation Experiment. *Journal of Climate* 16, 696-705.
- Ganeshram R. S., Calvert S. E., Pedersen T. F., and Cowie G. L. (1999) Factors controlling the burial of organic carbon in laminated and bioturbated sediments off NW Mexico: implications for hydrocarbon preservation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 63, 1723-1734.
- Ganeshram R. S., Pedersen T. F., Calvert S. E., and Murray J. W. (1995) Large Changes in Oceanic Nutrient Inventories From Glacial to Interglacial Periods. *Nature* 376, 755-758.
- Ganeshram R. S., Pedersen T. F., Calvert S. E., McNeill G. W., and Fontugne M. R. (2000) Glacial-interglacial variability in denitrification in the world's oceans: Causes and consequences. *Paleoceanography* 15, 361-376.
- Garcette-Lepecq A., Derenne S., Largeau C., Bouloubassi I., and Saliot A. (2000) Origin and formation pathways of Kerogen-like organic matter in recent sediments off the Danube Delta (northwestern Black Sea). *Organic geochemistry* 31, 1163-1683.
- Gargett A.E. (1991) Physical processes and the maintenance of nutrient-rich euphotic zones. *Limnology and Oceanography* 36, 1527-1545
- Gelin F., Boussafir M., Derenne S., Largeau C., Bertrand P. (1995) Study of qualitative and quantitative variations in kerogen chemical structure along a microcycle: correlation with ultrastructural features. In "Organic Matter Accumulation, Lecture Notes in Earth Sciences" (Lallier-Vergès E, Tribouvillard N, Bertrand P. Eds). pp 30-47, Springer.
- Gelin F., Volkman J. K., Largeau C., Derenne S., and Sinninghe Damsté J. S. (1999) Distribution of aliphatic, nonhydrolysable biopolymers in marine microalgae. *Organic Geochemistry* 30, 147-159.
- Gelin F., Boogers I., Noordeloos A. A. M., Damsté J. S. S., Riegman R., and De Leeuw J. W. (1997) Resistant biomacromolecules in marine microalgae of the classes eustigmatophyceae and chlorophyceae: Geochemical implications. *Organic Geochemistry* 26, 659-675.
- Gelin F., Kok M. D., De Leeuw J. W., and Damsté J. S. S. (1998) Laboratory sulfurisation of the marine microalga *Nannochloropsis salina*. *Organic Geochemistry* 29, 1837-1848.
- Gersonde R., Abelman A., Brathauer U., Becquey S., Bianchi C., Cortese G., Grobe H., Kuhn G., Niebler H. S., Segl M., Sieger R., Zielinski U., and Fütterer D. K. (2003) Last glacial sea surface temperatures and sea-ice extent in the Southern Ocean (Atlantic-Indian sector): A multiproxy approach. *Paleoceanography* 18(3).
- Gillette, D.A., Blifford, D.A., Fryear, D.W. (1974) The influence of wind velocity on size distributions of soil wind aerosols. *Journal of Geophysical Research* 79, 4068-4075.
- Gingele F. X. (1996) Holocene climatic optimum in southwest Africa - Evidence from the marine clay mineral record. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 122, 77-87.
- Giraud X., Bertrand P., Garçon V., and Dadou I. (2000) Modeling $\delta^{15}\text{N}$ evolution: First palaeoceanographic applications in a coastal upwelling system. *Journal of Marine Research* 58, 609-630.

-
- Giraux X. (2001) Reconstitution paléocéanographique du signal $\delta^{15}\text{N}$: modélisation couplée physique et biogéochimique d'un upwelling côtier. Thèse de l'Université Bordeaux 1, 198 pp.
- Giraudeau J. and Bailey G. W. (1995) Spatial dynamics of coccolithophore communities during an upwelling event in the Southern Benguela system. *Continental Shelf Research* 15, 1825-1852.
- Giraudeau J., Bailey G. W., and Pujol C. (2000) A high-resolution time-series analyses of particle fluxes in the Northern Benguela coastal upwelling system: carbonate record of changes in biogenic production and particle transfer processes. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 47, 1999-2028.
- Giraudeau J. (1993) Planktonic Foraminiferal Assemblages in Surface Sediments From the Southwest African Continental-Margin. *Marine Geology* 110, 47-62.
- Giraudeau J. and Rogers J. (1994) Phytoplankton Biomass and Sea-Surface Temperature Estimates From Sea-Bed Distribution of Nannofossils and Planktonic-Foraminifera in the Benguela Upwelling System. *Micropaleontology* 40, 275-285.
- Gordon A. L., Bosley K. T., and Aikman F. (1995) Tropical Atlantic Water Within the Benguela Upwelling System At 27-Degrees-S. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 42, 1-12.
- Gordon A. L., Weiss R. F., Smethie W. M., and Warner M. J. (1992) Thermocline and Intermediate Water Communication Between the South-Atlantic and Indian Oceans. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 97, 7223-7240.
- Gründlingh L. M. (1999) Surface currents derived from satellite-tracked buoys off Namibia. *Deep-sea Research II* 46, 453-473.

H

- Hagen E., Feistel R., Agenbag J.J. and Ohde T. (2001) Seasonal and interannual changes in Intense Benguela Upwelling (1982–1999). *Oceanologica Acta* 24, 557-568.
- Harris C. K. and Wiberg P. (2002) Across-shelf sediment transport: Interactions between suspended sediment and bed sediment. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 107(C1).
- Hart T. J. and Currie R. I. (1960) The Benguela Current. *Discovery Report* 31, 123–298.
- Hartgers W. A., Damste J. S. S., and Deleeuw J. W. (1994) Geochemical Significance of Alkylbenzene Distributions in Flash Pyrolysates of Kerogens, Coals, and Asphaltenes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 58, 1759-1775.
- Harvey H. R., Tuttle J. H., and Bell J. T. (1995) Kinetics of Phytoplankton Decay During Simulated Sedimentation - Changes in Biochemical-Composition and Microbial Activity Under Oxic and Anoxic Conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59, 3367-3377.
- Hatcher P. G. and Clifford D. J. (1997) The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry* 27, 251-267.
- Haug G. H. and Tiedemann R. (1998) Effect of the formation of the Isthmus of Panama on Atlantic Ocean thermohaline circulation. *Nature* 393, 673-676.
- Haug G. H., Sigman D. M., Tiedemann R., Pedersen T. F., and Sarnthein M. (1999) Onset of permanent stratification in the subarctic Pacific Ocean. *Nature* 401, 779-782.
- Hay W. W. and Brock J. C. (1992) Temporal variation in intensity of upwelling of southwest Africa. In « Upwelling Systems: Evolution since the Early Miocene » (Summerhayes, C.P., Prell, W.L., Emeis, K.C. Eds.) *Geological Society Special Publications* 63, pp.463-497.
- Hedges J. I., and Parker P. L. (1976) Land derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 43, 1019-1029.
- Hedges J. I. and Keil R. G. (1999) Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reactions and consequences. *Marine Chemistry* 65, 55-65.

-
- Hedges J. I., Baldock J. A., Gelinas Y., Lee C., Peterson M., and Wakeham S. G. (2001) Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles. *Nature* 409, 801-804.
- Hedges J. I., Hu F. S., Devol A. H., Hartnett H. E., Tsamakis E., and Keil R. G. (1999) Sedimentary organic matter preservation: A test for selective degradation under oxic conditions. *American Journal of Science* 299, 529-555.
- Henrichs S.M., and Reeburg W.S. (1987) Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Geomicrobiology* 5, 191-237.
- Henrichs S. M. (1992) Early Diagenesis of Organic-Matter in Marine-Sediments - Progress and Perplexity. *Marine Chemistry* 39, 119-149.
- Hensen C., Zabel M., and Schulz H. D. (2000) A comparison of benthic nutrient fluxes from deep-sea sediments off Namibia and Argentina. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 47, 2029-2050.
- Höld I. M., Schouten S., van der Gaast S. J., and Sinninghe Damsté J. S. (2001) Origin of prist-1-ene and prist-2-ene in kerogen pyrolysates. *Chemical Geology* 172, 201-212.
- Holmes E., Lavik G., Fischer G., Segl M., Ruhland G., and Wefer G. (2002) Seasonal variability of delta N-15 in sinking particles in the Benguela upwelling region. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 49, 377-394.
- Holmes M. E., Muller P. J., Schneider R. R., Segl M., and Wefer G. (1998) Spatial variations in euphotic zone nitrate utilization based on delta N-15 in surface sediments. *Geo-Marine Letters* 18, 58-65.
- Holmes M. E., Muller P. J., Schneider R. R., Segl M., Patzold J., and Wefer G. (1996) Stable nitrogen isotopes in Angola Basin surface sediments. *Marine Geology* 134, 1-12.
- Holmes M.E., Eichner C., Struck U., Wefer G. (1999) Reconstruction of surface ocean nitrate utilization using stable nitrogen isotopes in sinking particles and sediments. In « Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic » (Fischer, G., Wefer, G. Eds.), pp. 447-468. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Huc A.-Y., Bertrand P., Stow D. A. V., Gayet J., and Vandenbroucke M. (2001) Organic sedimentation in deep offshore settings: the Quaternary sediment approach. *Marine and Petroleum Geology* 18, 513-517.
- Hutchings L., Pitcher G.C., Probyn T.A. and Bayley G.W. (1995) The chemical and biological consequences of coastal upwelling. In « Upwelling in the Ocean: Modern Processes and Ancient Records » (Summerhayes C.P., Emeis K.-C., Angel M.V., Smith R.L., Zeitschel B. Eds.) pp. 65-81, Wiley, New York.

I

- Imbrie J., Hays J. D., Martinson D. G., McIntyre A., Mix A. C., Morley J. J., Pisias N. G., Prell W. L., and Shackleton N. J. (1984) The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record. In "Milankovitch and Climate" (A. Berger, J. Imbrie, J. Hays, G. Kukla, and B. Saltzman, Eds.), pp. 269-305. Reidel, Dordrecht.
- Indermuhle A., Stocker T. F., Joos F., Fischer H., Smith H. J., Wahlen M., Deck B., Mastroianni D., Tschumi J., Blunier T., Meyer R., and Stauffer B. (1999) Holocene carbon-cycle dynamics based on CO₂ trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica. *Nature* 398, 121-126.
- Ingall E. D., Bustin R. M., and van Cappellen P. (1992) Influence of water column anoxia on the burial and préservation of carbon and phosphorus in marine shales. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57, 303-316.

J

- Jahn B., Donner B., Muller P. J., Rohl U., Schneider R. R., and Wefer G. (2003) Pleistocene variations in dust input and marine productivity in the northern Benguela Current: Evidence of evolution of global glacial-interglacial cycles. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 193, 515-533.
- Jahnke R. A., Craven D. B., McCorkle D. C., and Reimers C. E. (1997) CaCO₃ dissolution in California continental margin sediments: The influence of organic matter remineralization. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61, 3587-3604.
- Jansen J. H. F., Ufkes E. and Schneider R. R. (1996) Late Quaternary movements of the Angola–Benguela Front, SE Atlantic, and implications for advection in the equatorial ocean. In “The South Atlantic: Present and Past Circulation” (G. Wefer, W. H. Berger, G. Siedler, and D. J. Webb, Eds.), pp. 553–575. Springer, Berlin.
- Jørgensen B.B. (1982) Mineralization of organic matter in the sea-bed – the role of sulphate reduction. *Nature* 296, 643-645.

K

- Karl D., Letelier R., Tupas L., Dore J., Christian J., and Hebel D. (1997) The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean. *Nature* 388, 533-538.
- Karl D., Michaels A., Bergman B., Capone D., Carpenter E., Letelier R., Lipschultz F., Paerl H., Sigman D., and Stal L. (2002) Dinitrogen fixation in the world's oceans. *Biogeochemistry* 57, 47-98.
- Keeling R. F. and Visbeck M. (2001) Palaeoceanography - Antarctic stratification and glacial CO₂. *Nature* 412, 605-606.
- Keeling C.D. (1993) Surface Ocean CO₂. In “The global carbon cycle” (Heimann M. Ed) pp. 413-429, Springer-Verlag, Berlin.
- Keil R. G., Hu F. S., Tsamakis E. C., and Hedges J. I. (1994) Pollen in Marine-Sediments As an Indicator of Oxidation of Organic-Matter. *Nature* 369, 639-641.
- Keil R. G., Montluçon D. B., Prahl F. G., and Hedges J. I. (1994a) Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* 370, 549-552.
- Keil R. G., Tsamakis E., Fuh C. B., Giddings J. C., and Hedges J. I. (1994b) Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 58, 879-893.
- Kienast S. S., Calvert S. E., and Pedersen T. F. (2002) Nitrogen isotope and productivity variations along the northeast Pacific margin over the last 120 kyr: Surface and subsurface paleoceanography. *Paleoceanography* 17(4).
- Kirst G. J., Schneider R. R., Muller P. J., von Storch I., and Wefer G. (1999) Late Quaternary temperature variability in the Benguela Current System derived from alkenones. *Quaternary Research* 52, 92-103.
- Klaas C. and Archer D. E. (2002) Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio. *Global Biogeochemical Cycles* 16(4).
- Kok M. D., Schouten S., and Sinninghe Damsté J. S. (2000) Formation of insoluble, non hydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 64, 2689-2699.
- Koopmans M. P., SchaefferReiss C., DeLeeuw J. W., Lewan M. D., Maxwell J. R., Schaeffer P., and Damsté J. S. S. (1997) Sulphur and oxygen sequestration of n-C-37 and n-C-38 unsaturated ketones in an immature kerogen and the release of their carbon skeletons during early stages of thermal maturation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61, 2397-2408.

Kumar N., Anderson R. F., Mortlock R. A., Froelich P. N., Kubik P., Dittrichhannen B., and Suter M. (1995) Increased Biological Productivity and Export Production in the Glacial Southern-Ocean. *Nature* 378, 675-680.

L

- Lallier-Vergès E., Bertrand P., Tribovillard N., Desprairies A., (1995) Short-term cyclicities from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (G.B.): combined accumulation and degradation of organic carbon under the control of primary production variations. In "Organic Matter Accumulation, Lecture Notes in Earth Sciences"(Lallier-Vergès E , Tribovillard N, Bertrand P. Eds). pp 4-11, Springer.
- Lambeck K., Esat T. M., and Potter E. K. (2002) Links between climate and sea levels for the past three million years. *Nature* 419, 199-206.
- Lange C. B., Berger W. H., Lin H. L., and Wefer G. (1999) The early Matuyama Diatom Maximum off SW Africa, Benguela Current System (ODP Leg 175). *Marine Geology* 161, 93-114.
- Largeau C., Casadevall E., Kadouri A., and Metzger P. (1984) Formation of Botryococcus Braunii kerogens. Comparative study of immature torbanite and the extant alga Botryococcus Braunii. In "Advances in Organic Geochemistry" (Schenk P.A., deLeeuw J. W., and Lijmbach G.W.M., Eds), pp. 327-332. Pergamon press.
- Largeau C., Derenne S., Casadevall E., and Kadouri A. (1986) Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga Botryococcus Braunii. Mechanism of formation and structure of Torbanite. In "Advances in Organic Geochemistry" (Leythaeuser D. And Rullkoter J., Eds), pp. 1023-1032. Pergamon Press.
- Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Berkaloff C., Corolleur M., Lugardon B., Raynaud J. F., and Connan J. (1989) Occurrence and origin of "ultralaminar" structures in "amorphous" kerogens of various source rocks and oil shales. *Organic Geochemistry* 16, 889-895.
- Largier J. and Boyd A. J. (2001) Drifter observations of surface water transport in the Benguela Current during winter 1999. *South African Journal of Science* 97, 223-229.
- Larter S.R., and Douglas, A.G. (1980). Melanoidins-kerogen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis as chromatography (PGC). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 44, 2087-2095.
- Lass H. U., Schmidt M., Mohrholz V., and Nausch G. (2000) Hydrographic and current measurements in the area of the Angola-Benguela front. *Journal of Physical Oceanography* 30, 2589-2609.
- Lavik G. (2001) Nitrogen isotopes of sinking matter and sediments in the South Atlantic. *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bermen*, 174 pp.
- Lee C. (1992) Controls On Organic-Carbon Preservation - the Use of Stratified Water Bodies to Compare Intrinsic Rates of Decomposition in Oxidic and Anoxic Systems. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 56, 3323-3335.
- Lehmann M. F., Bernasconi S. M., Barbieri A., and McKenzie J. A. (2002) Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66, 3573-3584.
- Lehmann M. F., Reichert P., Bernasconi S. M., Barbieri A., and McKenzie J. A. (2003) Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redox-transition zone. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67, 2529-2542.
- Little M. G., Schneider R. R., Kroon D., Price B., Bickert T., and Wefer G. (1997a) Rapid palaeoceanographic changes in the Benguela Upwelling System for the last 160,000 years

- as indicated by abundances of planktonic foraminifera. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 130, 135-161.
- Little M. G., Schneider R. R., Kroon D., Price B., Summerhayes C. P., and Segl M. (1997b) Trade wind forcing of upwelling, seasonality, and Heinrich events as a response to sub-Milankovitch climate variability. *Paleoceanography* 12, 568-576.
- Lückge A., Boussafir M., Lallier-Vergès E., and Littke R. (1996) Comparative study of organic matter preservation in immature sediments along the continental margins of Peru and Oman. Part I: Results of petrographical and bulk geochemical data. *Organic Geochemistry* 24, 437-451.
- Lückge A., Horsfield B., Littke R., and Scheeder G. (2002) Organic matter preservation and sulfur uptake in sediments from the continental margin of Pakistan. *Organic Geochemistry* 33, 477-488.
- Lutjeharms J. R. E., Shillington F. A., and Rae C. M. D. (1991) Observations of Extreme Upwelling Filaments in the Southeast Atlantic-Ocean. *Science* 253, 774-776.
- Lutjeharms J. R. E. and Fillis C. S. (2003) Intrusions of sub-Antarctic water across the Subtropical Convergence south of Africa. *South African Journal of Science* 99, 173-176.
- Lutjeharms J. R. E., and Stockton P. L. (1987) Kinematics of the upwelling front off Southern Africa. *South African Journal of Marine Science* 5, 35-49.
- Lutjeharms J. R. E., and Cooper V. (1996) Interbasin leakage through Agulhas Current filaments. *Deep-Sea Research Part I* 43, 213-238.
- Lutjeharms J. R. E. and Meeuwis J.M. (1987) The extent and variability of South-East Atlantic upwelling. *South African Journal of Marine Science* 5, 51-62.
- Lutjeharms J. R. E. and Valentine H.R. (1987) Water types and volumetric considerations of the South-East Atlantic upwelling regime. *South African Journal of Marine Science* 5, 63-71.

M

- Magniette N. (1999) Variabilité des assemblages de diatomées dans les sédiments de la cellule de Lüderitz (upwelling du Benguela $-25^{\circ}36' S - 13^{\circ}22' E$, 1027 m). DEUG Université Bordeaux 1, 31 pp.
- Maier-Reimer, E., Mikolajewicz, U. & Crowley, T. J. (1990) Ocean general circulation model sensitivity experiment with an open American Isthmus. *Paleoceanography* 5, 349-366.
- Mariotti A., Mariotti F. Champigny M.-L., Amaner N., Moyse A. (1982) Nitrogen isotope fractionation associated with nitrate reductase activity and uptake of NO_3^- by pearl millet. *Plant Physiology*. 69, 880-884.
- Martin J.H., Knauer G.A., Karl D.M., and Broenkow W.W. (1987) VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research* 34, 267-285.
- Martinez P., Bertrand P., Bouloubassi I., Bareille G., Shimmield G., Vautravers B., Grousset F., Guichard S., Ternois Y., and Sicre M. A. (1996) An integrated view of inorganic and organic biogeochemical indicators of palaeoproductivity changes in a coastal upwelling area. *Organic Geochemistry* 24, 411-420.
- Martinez P., Bertrand P., Calvert S. E., Pedersen T. F., Shimmield G. B., Lallier-Verges E., and Fontugne M. R. (2000) Spatial variations in nutrient utilization, production and diagenesis in the sediments of a coastal upwelling regime (NW Africa): Implications for the paleoceanographic record. *Journal of Marine Research* 58, 809-835.
- Martinez P., Bertrand P., Shimmield G. B., Cochrane K., Jorissen F. J., Foster J., and Dignan M. (1999) Upwelling intensity and ocean productivity changes off Cape Blanc (northwest Africa) during the last 70,000 years: geochemical and micropalaeontological evidence. *Marine Geology* 158, 57-74.

-
- Mashiotta T. A., Lea D. W., and Spero H. J. (1999) Glacial-interglacial changes in Subantarctic sea surface temperature and delta O-18-water using foraminiferal Mg. *Earth and Planetary Science Letters* 170, 417-432.
- Matsumoto K., Sarmiento J. L., and Brzezinski M. A. (2002) Silicic acid leakage from the Southern Ocean: A possible explanation for glacial atmospheric pCO₂. *Global Biogeochemical Cycles* 16(3).
- Mayer L. M. (1993) Organic matter at the sediment-water interface. In *Organic Geochemistry Principles and Applications*, Vol. 12 (Engel M. H., and Macko S. A., Eds.), pp. 171-184. Plenum Press.
- Mayer L. M. (1994) Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 58, 1271-1284.
- Mayer L. M. (1999) Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 207-215.
- Mayer L. M., Macko S. A., and Cammen L. (1988) Provenance, concentration and nature of sedimentary organic nitrogen in the Gulf of Main. *Marine Chemistry* 25, 291-304.
- Mayer L. M., Rahaim P. T., Guerin W., Macko S. A., Waltling L., and Andersen F. E. (1985) Biological and granulometric controls on sedimentary organic matter of an intertidal mudflat. *Estuarine Coastal Shelf Science* 20, 491-504.
- McCave I. N. (1984) Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean. *Deep-Sea Research I* 31, 329-352.
- McElroy M. B. (1983) Marine biological controls on atmospheric CO₂ and climate. *Nature* 302, 328-329.
- Middelburg J. J., Soetaert K., and Herman P. M. J. (1997) Empirical relationships for use in global diagenetic models. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 44, 327-344.
- Minagawa, M. and Wada E. (1984) Stepwise enrichment of 15N along the food chains: Further evidence and the relation between d15N and animal age. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 48, 1135-1140
- Mohrholz V., Schmidt M., and Lutjeharms J. R. E. (2001) The hydrography and dynamics of the Angola-Benguela Frontal Zone and environment in April 1999. *South African Journal of Science* 97, 199-208.
- Mollenhauer G., Schneider R.R., Muller P.J., Spiess V., and Wefer G. (2002) Glacial/interglacial variability in the Benguela upwelling system: Spatial distribution and budgets of organic carbon accumulation. *Global Biogeochemical Cycles* 16 (4)
- Mongenot T., Derenne S., Largeau C., Tribouillard N. P., Lallier-Verges E., Dessort D., and Connan J. (1999) Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of kerogen from the dark parallel laminae facies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). *Organic Geochemistry* 30, 39-56.
- Montoya J. P. and McCarthy J. J. (1995) Isotopic Fractionation During Nitrate Uptake By Phytoplankton Grown in Continuous-Culture. *Journal of Plankton Research* 17, 439-464.
- Morse J.W., and Emeis K.C. (1992) Carbon/sulphur/iron relationships in upwelling sediments. In "Upwelling Systems: Evolution since the Early Miocene" (Summerhayes, C.P., Prell, W.L., Emeis, K.C., Eds.), Geological Society Special Publications 64, pp.247-255.
- Müller P. J., and Suess E. (1979) Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic matter in the oceans. I. Organic carbon preservation. *Deep-Sea Research* 26, 1347-1362.
- Murray J.W., and Grundmanis V. (1980) Oxygen consumption in pelagic marine sediments. *Science* 209, 1527-1529.

-
- Naqvi S.W.A (1987) Some aspects of the oxygen deficient conditions and denitrification in the Arabian Sea. *Journal of Marine Research*, 45, 1049-1972
- Nelson D. M., Treguer P., Brzezinski M. A., Leynaert A., and Queguiner B. (1995) Production and Dissolution of Biogenic Silica in the Ocean - Revised Global Estimates, Comparison With Regional Data and Relationship to Biogenic Sedimentation. *Global Biogeochemical Cycles* 9, 359-372.
- Niven S. E. H., Kepkay P. E., and Boraie A. (1995) Colloidal Organic-Carbon and Colloidal Th-234 Dynamics During a Coastal Phytoplankton Bloom. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 42, 257-273.
- Normark W. R. (1999) Late Pleistocene channel-levee development on Monterey submarine fan, central California. *Geo-Marine Letters* 18, 179-188.

O

- Oades J. M. (1988) The retention of organic matter in soil. *Bio-Geochemistry* 5, 35-70.

P

- Passow U. (2002) Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. *Progress in Oceanography* 55, 287-333.
- Pedersen T. F. and Calvert S. E. (1990) Anoxia Vs Productivity - What Controls the Formation of Organic-Carbon-Rich Sediments and Sedimentary-Rocks. *AAPG Bulletin-American Association of Petroleum Geologists* 74, 454-466.
- Peterson R. G. and Stramma L. (1991) Upper-Level Circulation in the South-Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography* 26, 1-73.
- Pether J. (1994) Molluscan Evidence For Enhanced Deglacial Advection of Agulhas Water in the Benguela Current, Off Southwestern Africa. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 111, 99-117.
- Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V.Y., Lorius C., Pepin L., Ritz C., Saltzman E., and Stievenard M. (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429-436.
- Peulve S., deLeeuw J. W., Sicre M. A., Baas M., and Saliot A. (1996) Characterization of macromolecular organic matter in sediment traps from the northwestern Mediterranean Sea. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 60, 1239-1259.
- Philp R.P. (1985) *Fossil Fuel Biomarkers : Application and spectra*. Elsevier edition. 294 p.
- Platt T., Sathyendranath S., Edwards A. M., Broomhead D. S., and Ulloa O. (2003) Nitrate supply and demand in the mixed layer of the ocean. *Marine Ecology-Progress Series* 254, 3-9.
- Pondaven P., Ragueneau O., Treguer P., Hauvespre A., Dezileau L. and Reyss J.-L. (2000) Resolving the « opal paradox » in the Southern Ocean. *Nature* 405, 168-172.
- Prahl F. G., Muehlhausen L. A., and Zahnle D. L. (1988) Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 52, 2303-2310.
- Premuzic E. T., Benkovitz C. M., Gaffrey J. S., and Walsh J. J. (1982) The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of the world oceans and seas. *Organic Geochemistry* 4, 63-77.
- Prieto L., Ruiz J., Echevarria F., Garcia C.M., Bartuala A., Galveza J.A., Corzoa A., Macia D. (2002) Scales and processes in the aggregation of diatom blooms: high time resolution and wide size range records in a mesocosm study. *Deep-Sea Research I* 49, 1233-1253.

- Prins M.A. and Weltje G.J. (1999) End-member modelling of siliciclastic grain-size distributions: the Late Quaternary record of eolian and fluvial sediment supply to the Arabian Sea and its paleoclimatic significance. In «Numerical Experiments in Stratigraphy: Recent Advances in Stratigraphic and Sedimentologic Computer Simulations» (Harbaugh, J. et al. Eds.). SEPM Special Publication 62, Society for Sedimentary Geology, pp. 91-111.
- Pye K. (1995) The nature, origin and accumulation of loess. *Quaternary Science Reviews* 14, 653-667.

R

- Ragueneau O., Dittert N., Pondaven P., Treguer P., and Corrin L. (2002) Si/C decoupling in the world ocean: is the Southern Ocean different? *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49, 3127-3154.
- Ragueneau O., Treguer P., Leynaert A., Anderson R. F., Brzezinski M. A., DeMaster D. J., Dugdale R. C., Dymond J., Fischer G., Francois R., Heinze C., Maier-Reimer E., Martin-Jezequel V., Nelson D. M., and Queguiner B. (2000) A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change* 26, 317-365.
- Rahmstorf S. (2002) Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. *Nature* 419, 207-214.
- Ramanampisoa L. and Disnar J. R. (1994) Primary control of paleoproduction on organic matter preservation and accumulation in the Kimmeridge rocks of Yorkshire (UK). *Organic Geochemistry* 21, 1153-1167.
- Ransom B., Bennett R. H., Bearwald R., and Shea K. (1997) TEM study of in situ organic matter on continental margins: occurrence and the "monolayer" hypothesis. *Marine Geology* 138, 1-9.
- Ransom B., Dongseon K., Kastner M., and Wainwright S. (1998a) Organic matter preservation on continental slopes: importance of mineralogy and surface area. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 62, 1329-1345.
- Ransom B., Shea K. F., Burkett P. J., Bennett R. H., and Baerwald R. (1998b) Comparison of pelagic and nepheloid layer marine snow: implications for carbon cycling. *Marine Geology* 150, 39-50.
- Rea D. K. (1994) The Paleoclimatic Record Provided By Eolian Deposition in the Deep-Sea - the Geologic History of Wind. *Reviews of Geophysics* 32, 159-195.
- Reading H. G. and Richards M. (1994) Turbidite Systems in Deep-Water Basin Margins Classified By Grain-Size and Feeder System. *AAPG Bulletin-American Association of Petroleum Geologists* 78, 792-822.
- Repeta D.J., McAffrey M.A., and Farrington J.W. (1992) Organic geochemistry as a tool to study upwelling systems: recent results from the Peru and Namibian shelves. In "Upwelling Systems: Evolution since the Early Miocene" (Summerhayes, C.P., Prell, W.L., Emeis, K.C., Eds.), Geological Society Special Publications 64, pp.257-272.
- Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C., Baudin F., and Connan J. (2000) Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the "Kashpir oil shales" (Upper Jurassic, Russian platform). *Organic Geochemistry* 31, 1641-1661.
- Richardson P. L. and Garzoli S. L. (2003) Characteristics of intermediate water flow in the Benguela current as measured with RAFOS floats. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 50, 87-118.
- Robinson R. S. and Meyers P. A. (2002) Biogeochemical changes within the Benguela Current upwelling system during the Matuyama Diatom Maximum: Nitrogen isotope evidence from Ocean Drilling Program Sites 1082 and 1084. *Paleoceanography* 17(4).

-
- Rogers J. and Bremner J. M. (1991) The Benguela Ecosystem .7. Marine-Geological Aspects. *Oceanography and Marine Biology* 29, 1-85.
- Romero O., Mollenhauer G., Schneider R. R., and Wefer G. (in press) Oscillations of the siliceous imprint in the central Benguela Upwelling System from MIS 3 through to the early Holocene: the influence of the Southern Ocean. *Journal of Quaternary Science*.
- Romero O., Boeckel B., Donner B., Lavik G., Fischer G., and Wefer G. (2002) Seasonal productivity dynamics in the pelagic central Benguela System inferred from the flux of carbonate and silicate organisms. *Journal of Marine Systems* 37, 259-278.
- Rouxhet P. G., Robin P. L., and Nicaise G. (1980) Characterisation of kerogens and their evolution by infrared spectroscopy. In "Insoluble organic matter from sedimentary rocks" (Durand B., Eds), pp. 163-190. TECHNIP, IFP, Paris.

S

- Saino T., and Hattori A. (1980) ^{15}N natural abundance in oceanic suspended particulate matter. *Nature* 283 752-754
- Saint-Germes M., Baudin F., Bazhenova O., Derenne S., Fadeeva N., and Largeau C. (2002) Origin and preservation processes of amorphous organic matter in the Maykop Series (Oligocene-Lower Miocene) of Precaucasus and Azerbaijan. *Bulletin De La Societe Geologique De France* 173, 423-436.
- Salmon V., Derenne S., Largeau C., Beaudoin B., Bardoux G., and Mariotti A. (1997) Kerogen chemical structure and source organisms in a Cenomanian organic-rich black shale (Central Italy) - Indications for an important role of the "sorptive protection" pathway. *Organic Geochemistry* 27, 423-438.
- Salmon, V., Derenne, S., Lallier-Vergès, E., Largeau, C., Beaudion, B., 2000. Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale. *Organic Geochemistry* 31, 463-474.
- Sarnthein M., Winn K., Duplessy J.-C., and Fontugne M.R. (1988) Global variations of surface ocean productivity in low- and mid- latitudes: influences on CO_2 reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21,000 years. *Palaeoceanography* 3, 361-399.
- Schneider R. R., Müller P. J., Ruhland G., Meinecke G., Schmidt H., and Wefer G. (1996) Late Quaternary surface temperatures and productivity in the east-equatorial South Atlantic: Response to changes in trade/monsoon wind forcing and surface water advection. In "The South Atlantic: Present and Past Circulation" (Wefer G., Berger W. H., Siedler G., and Webb D. J., Eds.), pp. 527-551. Springer, Berlin.
- Schneider R. R., Muller P. J., and Ruhland G. (1995) Late Quaternary Surface Circulation in the East Equatorial South-Atlantic - Evidence From Alkenone Sea-Surface Temperatures. *Paleoceanography* 10, 197-219.
- Schouten S., vanDriel G. B., Sinnighe Damsté J. S., and de Leeuw J. W. (1994) Natural Sulphurisation of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57, 5111-5116.
- Schrader H. and Sorknes R. (1991) Peruvian Coastal Upwelling - Late Quaternary Productivity Changes Revealed By Diatoms. *Marine Geology* 97, 233-249.
- Schulz H. D., Dahmke A., Schinzel U., Wallmann K., and Zabel M. (1994) Early Diagenetic Processes, Fluxes, and Reaction-Rates in Sediments of the South-Atlantic. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 58, 2041-2060.
- Shanmugam G., and Moiola R. J. (1991) Types of submarine fan lobes: Models and implications. *AAPG Bulletin-American Association of Petroleum Geologists* 75, 156-179.
- Shannon L. V., Agenbag J. J., and Buys M. E. L. (1987) Large- and Mesoscale features of the Angola-Benguela Front. *South African Journal of Marine Science* 5, 11-33.

-
- Shannon, L. V. (1985) The Benguela ecosystem. Part I. Evolution of the Benguela, physical features and processes. *Oceanography Marine Biology Annual Review* 23, 105–182.
- Shannon L. V., and Nelson G. (1996) The Benguela: large scale features and processes and system variability. In “The South Atlantic Ocean, Present and Past Circulation” (Wefer G., Berger, W.H., Siedler, G., Webb, D. Eds.) pp.163-210 Springer, Berlin.
- Shi N., Schneider R., Beug H. J., and Dupont L. M. (2001) Southeast trade wind variations during the last 135 kyr: evidence from pollen spectra in eastern South Atlantic sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 187, 311-321.
- Sigman D. M. and Boyle E. A. (2000) Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. *Nature* 407, 859-869.
- Sigman D. M., Altabet M. A., McCorkle D. C., Francois R., and Fischer G. (1999) The delta N-15 of nitrate in the Southern Ocean: Consumption of nitrate in surface waters. *Global Biogeochemical Cycles* 13, 1149-1166.
- Sigman D. M., Casciotti K. L., Andreani M., Barford C., Galanter M., and Bohlke J. K. (2001) A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry* 73, 4145-4153.
- Sigman D. M., Robinson R., Knapp A. N., van Geen A., McCorkle D. C., Brandes J. A., and Thunell R. C. (2003) Distinguishing between water column and sedimentary denitrification in the Santa Barbara Basin using the stable isotopes of nitrate. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4(5).
- Sigman D. M., Jaccard S.L., and Haug G. H. (2004) Cold climate and polar ocean stratification. *Nature* 428, 59-63.
- Sinninghe-Damste J. S., Delasheras F. X. C., Vanbergen P. F., and Deleeuw J. W. (1993) Characterization of Tertiary Catalan Lacustrine Oil Shales - Discovery of Extremely Organic Sulfur-Rich Type-I Kerogens. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57, 389-415.
- Sinninghe-Damste J. S., Kok M. D., Koster J., and Schouten S. (1998) Sulfurized carbohydrates: an important sedimentary sink for organic carbon? *Earth and Planetary Science Letters* 164, 7-13.
- Sinninghe-Damste J.S., Rijpstra W.I.C., de Leeuw J.W., and Schenck P.A. (1988) Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. In «Advances in Organic Geochemistry 1987» (Mattavelli L., and Noveli L., Eds.) *Organic Geochemistry* 13, 593-606, Pergamon Press, Oxford.
- Sinninghe-Damsté J.S., Ripjstra W.I.C., Kock-van Dalen A.C., deLeeuw J.W. and Schenck P.A. (1989) Quenching of labile functionalized lipids by inorganic sulphur species: Evidence for formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stage of diagenesis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 53, 1343-1355.
- Smith R.L. (1995) The physical processes of coastal ocean upwelling systems. In “Upwelling in the ocean: Modern processes and ancient records” (Summerhayes C.P., Emeis K.-C., Angel M.V., Smith R.L., and Zeitzschel B., Eds) pp.39-64, Wiley, New York.
- Sowers T., Alley R. B., and Jubenville J. (2003) Ice core records of atmospheric N₂O covering the last 106,000 years. *Science* 301, 945-948.
- Sprintall J. and Tomczak M. (1993) On the Formation of Central Water and Thermocline Ventilation in the Southern-Hemisphere. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 40, 827-848.
- Stankiewicz B. A., Mastalerz M., Hof C. H. J., Bierstedt A., Flannery M. B., Briggs D. E. G., and Evershed R. P. (1998) Biodegradation of the chitin-protein complex in crustacean cuticle. *Organic Geochemistry* 28, 67-76.
- Stow D. A. V., Huc A.-Y., and Bertrand P. (2001) Depositional processes of black shales in deep water. *Marine and Petroleum Geology* 18, 491-498.
-

-
- Stramma L., and Schott F. (1999) The mean flow field of the tropical Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 46, 279-303.
- Stuiver M., Reimer P. J., Bard E., Beck J. W., Burr G. S., Hughen K. A., Kromer B., McCormac G., Van der Plicht J., and Spurk M. (1998) INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon* 40, 1041-1083.
- Stuut J. B. W., Prins M. A., Schneider R. R., Weltje G. J., Jansen J. H. F., and Postma G. (2002) A 300-kyr record of aridity and wind strength in southwestern Africa: inferences from grain-size distributions of sediments on Walvis Ridge, SE Atlantic. *Marine Geology* 180, 221-233.
- Suess E. (1980) Particulate organic carbon flux in the ocean. *Nature* 288, 260-263.
- Suess E. (1973) Interaction of organic compounds with calcium carbonates, II. Organocarbonate associations in recent sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 37, 2435-2447.
- Summerhayes C. P., Kroon D., Rosell-Mele A., Jordan R. W., Schrader, H.-J., Hearn R., Villanueva J., Grimalt, J. O., and Eglington, G. (1995) Variability in the Benguela Current upwelling system over the past 70,000 years. *Progress in Oceanography* 35, 207-251.
- Sun D. H., An Z. S., Su R. X., Wu X. H., Wang S. M., Sun Q. L., Rea D. K., and Vandenberghe J. (2001) Mathematical approach to sedimentary component partitioning of polymodal sediments and its applications. *Progress in Natural Science* 11, 374-382.
- Sun D. H., Bloemendal J., Rea D. K., Vandenberghe J., Jiang F. C., An Z. S., and Su R. X. (2002) Grain-size distribution function of polymodal sediments in hydraulic and aeolian environments, and numerical partitioning of the sedimentary components. *Sedimentary Geology* 152, 263-277.
- Sweeney R.E., and Kaplan I.R. (1980) Natural abundance of ^{15}N as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen. *Marine Chemistry* 9, 81-94.

T

- Tegelaar E. W., deLeeuw J. W., Derenne S., and Largeau C. (1989) Reappraisal of kerogen formation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 53, 3103-3106.
- Thomsen L., vanWeering T., and Gust G. (2002) Processes in the benthic boundary layer at the Iberian continental margin and their implication for carbon mineralization. *Progress in Oceanography* 52, 315-329.
- Thomsen L. A. and McCave I. N. (2000) Aggregation processes in the benthic boundary layer at the Celtic Sea continental margin. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 47, 1389-1404.
- Tissot B. P. and Welte D. H. (1984) *Petroleum, formation and occurrence*. Springer.
- Treguer P., Nelson D. M., Vanbennekom A. J., Demaster D. J., Leynaert A., and Queguiner B. (1995) The Silica Balance in the World Ocean - a Reestimate. *Science* 268, 375-379.
- Treppke U. F., Lange C. B., Donner B., Fischer G., Ruhland G., and Wefer G. (1996) Diatom and silicoflagellate fluxes at the Walvis Ridge: An environment influenced by coastal upwelling in the Benguela system. *Journal of Marine Research* 54, 991-1016.
- Tyrrell T. and Lucas M. I. (2002) Geochemical evidence of denitrification in the Benguela upwelling system. *Continental Shelf Research* 22, 2497-2511.
- Tyrrell T. (1999) The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature* 400, 525-531.
- Tyson R. V. (2001) Sedimentation rate, dilution, preservation and total organic carbon: some results of a modelling study. *Organic Geochemistry* 32, 333-339.

V

- Van Loon H. (1972) Pressure in the southern hemisphere. In « Meteorology of the Southern Hemisphere » (Newton, C.W., Ed),. American Meteorological Society. Meteorological Monographs 13, 59-86.
- Van Mooy B. A. S., Keil R. G., and Devol A. H. (2002) Impact of suboxia on sinking particulate organic carbon: Enhanced carbon flux and preferential degradation of amino acids via denitrification. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66, 457-465.
- Vetö I., Hetényi M., Demény A., and Hertenlendi E. (1994) Hydrogen Index as reflecting intensity of sulfidic diagenesis in non-bioturbated, shaly sediments. *Organic Geochemistry* 22, 299-310.
- Villanueva J. and Grimalt J. O. (1997) Gas chromatographic tuning of the U_K^{37} paleothermometer. *Analytical Chemistry* 69, 3329-3332.
- Volkman J.K., Johns R.B., Gillan F.T., and Perry, G.J. (1980) Microbial lipids of an intertidal sediment - I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 44, 1133-1143.

W

- Wada E., and Hattori A. (1978) Nitrogen isotope effects in the assimilation of inorganic nitrogenous compounds by marine diatoms. *Geomicrobiology Journal* 1, 85-101
- Wada E. (1980) Nitrogen isotope fractionation and its significance in biogeochemical processes occurring in marine environments. In "Isotope Marine Chemistry" (Goldberg E.D., Horibe Y., Surahashi K., Eds) pp. 375-398, Ushida Rokakuho, Tokyo.
- Wakeham S. G. (1990) Algal and Bacterial Hydrocarbons in Particulate Matter and Interfacial Sediment of the Cariaco Trench. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 54, 1325-1336.
- Wakeham S., Sinninghe Damsté J. S., Kohnen M. E. L., and de Leeuw J. W. (1995) Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in the black sea. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59, 521-533.
- Wakeham S. G., Lee C., Hedges J. I., Hernes P. J., and Peterson M. L. (1997) Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61, 5363-5369.
- Walker N. D. (1987) Interannual sea surface temperature variability and associated atmospheric forcing within the Benguela system. *South African Journal of Marine Science* 5, 121-132.
- Weltje G. (1997) End-member modelling of compositional data: Numerical-statistical algorithms for solving the explicit mixing problem. *Journal of. Mathematic Geology* 29, 503-549.
- Wenzhofer 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- Oceanographic Research Papers* 49, 1255-1279.
- Werne J. P., Hollander D. J., Behrens A., Schaeffer P., Albrecht P., and Damste J. S. S. (2000) Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: A precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 64, 1741-1751.
- Werne J. P., Lyons T. W., Hollander D. J., Formolo M. J., and Damste J. S. S. (2003) Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chemical Geology* 195, 159-179.

Y

- You Y. Z. (1999) Diapycnocline mixing, transformation and transport of Antarctic Intermediate Water in the South Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 46, 393-435.
- You Y., Lutjeharms J. R. E., Boebel O., and de Ruijter W. P. M. (2003) Quantification of the interocean exchange of intermediate water masses around southern Africa. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 5, 197-228.

Z

- Zegouagh Y., Derenne S., Largeau C., Bertrand P., Sicre M.A., Saliot A. et Rousseau B.(1999) Refractory organic matter in sediments from the North-West African upwelling system: abundance, chemical structure and origin. *Organic Geochemistry* 30, 101-117.

Liste des figures

Introduction

Chapitre 1

Figure 1 : Les cycles climatiques quaternaires. A) d'après Indermühle et al. (1999), l'augmentation du taux de CO₂ atmosphérique enregistrée dans les carottes de glace de Bird et Taylor Dome (Antarctique) depuis les derniers siècles. B) d'après Sigman & Boyle (2000), les variations du taux de CO₂ atmosphérique enregistrées à Vostok depuis 450 ans et leur relation avec le volume de glace aux pôles (basé sur le signal isotopique de l'O des foraminifères benthiques) et la température en Antarctique (δD). C) d'après Haug & Tiedeman (1998), l'établissement des glaciations il y a environ trois millions d'années, mis en évidence par la composition isotopique des foraminifères épibenthiques d'un forage ODP dans le Pacifique équatorial.

Figure 2 : La circulation thermo-haline (d'après Rahmstorf, 2002). Les courants de surface sont figurés en rouge, les masses d'eau profonde en bleu. Les principales zones de formation d'eau profonde sont marquées par les disques jaunes. Les salinités élevées (>36‰) correspondent aux zones vertes, les salinités faibles (<34‰) aux zones bleues.

Figure 3 : Les masses d'eau Atlantiques et leurs principales caractéristiques. L'eau profonde Nord Atlantique (NADW) alimente le bassin en oxygène du nord au sud, puis passe dans l'océan Austral. La remontée d'eau profonde Antarctique (AABW) correspond à l'affleurement de la thermocline et amène en surface une quantité importante de nutriments (nitrate et phosphate). Les eaux de surface plongent rapidement pour créer l'eau Intermédiaire Antarctique (AAIW). Données ODV, Reid-Mantyla accessibles sur www.pangea.de

Figure 4 : Les trois modes de fonctionnement de la THC (d'après Rahmstorf, 2002). La dérive Nord Atlantique, en violet, et l'eau profonde Antarctique, en bleu, baignent le bassin nord Atlantique, dont une section méridionale est montrée ici. La mer de Norvège correspond au haut fond symbolisé sur le schéma par un relief topographique. Les trois modes correspondent aux fonctionnements actuel (warm), glaciaire (cold) et Heinrich (off).

Figure 5 : Le cycle pré-industriel du carbone, d'après Sigman & Boyle (2000). $1Pg = 10^{15} g$

Chapitre 2

Figure 6 : Principaux mécanismes de transport et de dépôt de la matière organique sédimentaire en environnement marin profond (d'après Stow et al., 2001).

Chapitre 3

Figure 7 : Schéma du fonctionnement physique d'un upwelling (d'après Bertrand et al., 2000)

Figure 8 : Caractéristiques physiques (températures près de la surface (A)) et biogéochimiques (teneurs en nitrate à 50 m (B) en oxygène dissous (C) et en carbone (D) à 100 m de profondeur d'eau) de l'océan. Données WOCE.

Chapitre 4

Figure 9 : Productivité primaire annuelle moyenne (en haut), d'après *The State University of New Jersey Institute of Marine and Coastal Sciences* <http://marine.rutgers.edu/opp/>, comparée à la distribution des nitrates ($\mu\text{M}/\text{kg}$) à 50 m de profondeur (en bas, rappel de la figure 8).

Figure 10 : cinétique de dégradation des molécules organiques libres (trait plein) et associée aux particules minérales (trait pointillé) d'après Armstrong et al. (2002).

Figure 11 : Succession schématique des principales réactions diagenétiques, illustrée par les flux benthiques.

Figure 12 : La diagénèse précoce (schéma d'après Henrichs, 1992). Pour minimiser la complexité du diagramme, les bactéries sont les seuls organismes considérés, bien que la macrofaune exerce un effet important sur la décomposition de la MO. Seules les molécules principales sont représentées.

PARTIE I

Chapitre 1 (article 1)

Figure 1: Core locations, topography of Lüderitz slope and water depths. The dashed isobath underlines the mean depth of the shelf break.

Figure 2: TOC contents versus age for MD 962086 (dashed line) and MD 962087 (black line). Grey dots represent samples observed by light microscopy. Glacial isotopic stages 2, 3, 4, 6 and 8 are indicated by grey bands, interglacial isotopic stages 1, 5 and 7 by white bands.

Figure 3: Hydrogen Indices (mg/g) versus TOC (wt%) for MD 962087 (black) and MD 962086 (grey). High HIs indicate more aliphatic compounds. When TOC is under 1 %, we assume that HIs are underestimated because of carbonate abundance (greater than 70%). Asterisks indicate samples that underwent a mild HCl leaching.

Figure 4: Light microscopy observations on the isolated OM from MD972087 (a) Palynofacies composition (in % of slide area), (b) Granular Amorphous OM, (c) Gel-like Amorphous OM

Figure 5: TEM observations of isolated OM from the shallow core (A to F) and the deep core (G to L). Nanoscopically amorphous organic matter (NAOM) is the major constituent of samples 3102 and 990 (A, B and C). Typical upper slope aggregates involving organic matter (OM), clay (C) and bioclasts (BC) from sample 120 are shown on pictures E and F. Ultralaminae (U) is a minor constituent of samples 990 (C) and 120 (D). On the lower slope, NAOM is scarce (L) whereas micro-aggregates (μA) dominate in the three samples: 1343 (G to J), 1439 (L) and 1513 (K). Pictures G, H, J, I and K show the structure of the microaggregates at increasing magnifications. Microaggregates appear homogenous on pictures G, H and J. Higher magnification, however, reveals the ultrastructure of the aggregates: clay lattices are embedded in OM (I and K). (F) indicates clay flecks. The black squares indicate the areas where EDS analyses were performed.

Figure 6: Typical EDS pin point analyses showing major constituent elements of (a) NAOM and (b) aggregates. The peaks at 8 and 9KeV are due to the copper mount used for the ultrathin-sections.

Figure 7: FTIR spectra of isolated OM from MD962086 and MD962087. Iox are expressed vs. NAOM contents, as % of palynofacies. NAOM contents of samples 2210 and 1469 are 51% and 28,5% respectively and TOC contents before HF/HCl treatment were 6,7 and 2 wt%. One sample does not follow the tendency and shows a lower NAOM contribution (14%) than expected considering the TOC content (2,95 wt%) of the bulk sediment.

Figure 8: TOC concentration (wt% of bulk sediment) in the form of NAOM (black) and aggregates (grey) vs. TOC (wt%); both cores results are plotted together. NAOM is clearly correlated with TOC, while aggregates are invariant over the TOC range.

Figure 9: Variations through time of TOC concentration (wt% of bulk sediment) in the form of NAOM (black) and aggregates (grey) for MD 962087 and MD 962086. Also shown is the Mo/Al record of MD 962086, which can be interpreted as evidence of oxygen depletion at the sediment (Bertrand et al., 2000). Grey bands indicate glacial periods.

Figure 10: TOC (wt% of the bulk sediment) preserved by aggregation with mineral is weakly correlated with the Clay+Biosilica contents (wt%) for the deep core. No correlation is found for the shallow core.

Table 1: Chemical parameters and palynologic composition of the samples observed by TEM

Chapitre 2

Figure I.1 : Situation stratigraphique des échantillons étudiés en pyrolyse “on line” au point de curie 590°C. Le protokérogène 0125 date de l’Holocène (interglaciaire), 1343, 1439 et 3102 du stade climatique 6 (glaciaire).

Figure I.2 : Spectres Infrarouge (IRtf) des trois protokérogènes 1343, 1439 et 3102 étudiés en pyrolyse “on line” au point de curie 590°C, et du protokérogène 0120 (analogue à l’échantillon 0125).

Figure I.3 : Flux d’ions total (TIC) des pyrolysats (point de Curie 590°C) des protokérogènes 1343, 0125, 1439 et 3102, de haut en bas.
Légende : \diamond n-alcane, \blacklozenge n-alcane ramifié, \circ n-alc-1-ène, \bullet n-alcène ramifié, $+$ acide gras estérifié saturé, \square alkylthiophène, \blacksquare alkylbenzène, \odot alkylphénol, T Tocophérol, P polluant.

Figure I.4 : n-alcane linéaires et ramifiés, identifiés sur le chromatogramme grâce à l’ion spécifique $m/z = 57$, \diamond n-alcane, \blacklozenge n-alcane ramifié, \square acide gras estérifié insaturé.

Figure I.5 : n-alcènes linéaires et ramifiés, identifiés sur le chromatogramme grâce à l’ion spécifique $m/z = 55$, \circ alc-1-ène, \bullet alcène ramifié, $+$ acide gras estérifié.

Figure I.6 : Acides gras estérifiés saturés, identifiés sur le chromatogramme grâce aux ions spécifiques $m/z = 73+74$. Les acides gras ont été artificiellement estérifiés par l’ajout de Tétra Methyl Ammonium Hydroxyde (TMAH). Les composés estérifiés en C_n identifiés sur le chromatogrammes sont des acides gras naturels en C_{n-1} .

Figure I.7 : Alkylbenzènes, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 91+105+119$.

Figure I.8 : Alkylphénols, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 107+108+121$.

Figure I.9 : Alkylthiophènes, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 97+111+125$.

Figure I.10 : Alkylindènes, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 115+129+143$.

Figure I.11 : Alkyl-naphthalènes, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 1127+141+155$.

Figure I.12 : Alkylindanes, mis en évidence par les ions spécifiques $m/z = 117+131+145$.

Tableau 2 : indices utilisés et répartitions des principales fractions organiques (sans unité)

PARTIE II

Chapitre 1

Figure II.1 : Circulation des eaux intermédiaires et superficielles dans l'Atlantique Sud (modifiée d'après Berger et Wefer, 1996). ABF = Front Angola-Benguela, AG = gyre Angolaise.

Figure II.2 : Profils de températures et salinités (données CTD du World Ocean Circulation Experiment) de l'Atlantique Sud (ligne rouge sur la figure II.1). NADW = eau profonde Nord Atlantique, AABW = eau de fond Antarctique, AAIW = eau intermédiaire Antarctique, SACW = eau centrale Atlantique, ESACW = eau centrale Est Atlantique

Figure II.3 : Salinité des masses d'eau sud atlantiques le long du profil matérialisé en rouge sur la figure II.1.

Figure II.4 : Températures de surface (pas de l'échelle de couleur = 1°C) et les trajets des bouées (en rouge) déployées entre juin et août 1999 (modifié d'après Largier & Boyd, 2001).

Figure II.5 : Extension "cross-shore" du domaine d'upwelling intense (températures de surface < 13°C) en fonction de la latitude. L'extension de l'upwelling, faible (w), moyenne (m) et forte (s) varie selon les années d'observation (d'après Hagen et al., 2001).

Figure II.6 : vecteurs de courants superficiels estimés grâce aux direction et vitesse journalières de dérive des sondes (d'après Gründlingh, 1999).

Figure II.7 : Position des fronts de l'upwelling (modifié d'après Lutjeharms & Stockton, 1987) et itinéraires suivis par les bouées retraçant les courants de surface pendant une période d'activité (modifié d'après Gründlingh, 1999).

Figure II.8 : Aires totales (m²) de l'upwelling S-O Africain pour lesquelles les températures de surfaces sont inférieures à 13°C, selon l'année et les mois d'observation (d'après Hagen et al., 2001).

Figure II.9 : modèle de circulation en trois dimensions d'un upwelling actif, système du Benguela. Croix encerclée = courant dirigé vers l'équateur.

Figure II.10 : Distribution des nutriments dans l'Atlantique Sud-Est (données WOCE, section OCE 133). L'approche de l'upwelling modifie les caractéristiques des profils 'nutriments vs profondeur' et du rapport N:P. On observe une remontée des maxima des concentrations en phosphate et nitrate de même qu'un enrichissement en P (par rapport au rapport de Redfield) dans l'océan influencé par l'upwelling. Les concentrations en nutriments sur le plateau et leur distributions ne sont pas représentées ici.

Figure II.11 : Distribution des nutriments ($\mu\text{M.l}^{-1}$) sur le plateau Angolais en juillet 1999. Les nitrites proviennent de la régénération des nitrates dans la zone photique (d'après Dittmar et Birkicht, 2001).

Chapitre 2

Figure II.12 : Teneurs (% de masse) des constituants du sédiment de la carotte profonde MD962086. Les carbonates et les COT ont été estimés par analyses élémentaires (Bertrand et al., 2003). La smectite, la kaolinite, le quartz et la silice biogène ont été déterminés au spectromètre infrarouge (IRTF), selon le protocole décrit en annexe.

Figure II.13 : Teneurs (% de masse) des constituants du sédiment de la carotte intermédiaire MD962098.

Figure II.14 : Teneurs (% de masse) des constituants du sédiment de la carotte de haut de pente MD962087.

Figure II.15 : COT vs carbonates (% de masse) dans les trois carottes étudiées. La corrélation négative entre ces deux constituants est nette ($R^2 = 0,7$ pour les carottes profonde et 0,45 en haut de pente).

Figure II.16 : Teneurs en molybdène, uranium et rhénium normalisées sur l'aluminium (sans unité). Des concentrations de ces métaux en excès par rapport à leur abondance crustale sont la signature de conditions suboxiques à sulfidiques à faible profondeur sous la surface du sédiment (gris foncé). Les barres colorées en gris clair marquent des épisodes de remobilisation des métaux (Martinez, comm. Pers.).

Figure II.17 : Répartitions des températures (°C) et concentrations en phytoplancton (μM) données par les simulations effectuées en cas de haut niveau marin (à gauche) et de bas niveau marin (à droite).

Chapitre 3 (article 2)

Fig. 1 : Map of South-East Atlantic and South-western Africa showing core sites and January surface wind stream lines. Black ligne, wind discontinuity in austral summer ; Dashed ligne, wind discontinuity in austral winter (after Leroux, 1983).

Fig. 2 : Map of South Africa, South Atlantic and South Indian Oceans showing surface currents. BC, Benguela Current; BOC, Benguela Ocean Current; BCC, Benguela Coastal Current; AC, Angola Current; AGC, Agulhas Current; ABF, Angola Benguela Front. Black areas, coastal upwelling cells. Grey ligne, 2000 m water depth isobath.

Fig. 3: Upper Graph, partitioning of a typical grain-size distribution in two components corresponding to normal functions and comparison with present day dust distribution (Stuut et al., 2000). Lower graph, comparison between measured data and modelled fitting function of a typical lithogenic grain-size distribution (r^2 is greater than 0.95 in average).

Fig. 4 : mode (μ) and sorting (σ) of both unmixed components.

Fig. 5 : From the top, mass accumulation rate of aeolian quartz compared to summer insolation variations at 15°N, coarse-grained dust diameters recorded in MD962087, compared with alkenone-based SSTs of MD962087 and MD962086. The accumulation rates are not shown for the Holocene because of sediment expansion at the top of the cores during retrieval which makes the values unrealistic. Glacial isotopic stages 2-4 and 6 are shown by grey strips.

Table 1 : Radiocarbon dates (MD962097)

Chapitre 4 (article 3)

Figure 1 : Schematic surface circulation around South Africa and core sites. The profile shown in Figure 2 is represented by a grey dashed line.

Figure 2 : Nitrate and Oxygen concentrations of the water masses (WOCE data, A13 profile). SACW (South Atlantic Central Water), ESACW (Eastern South Atlantic Central Water), AAIW (Antarctic Intermediate Water), NADW (North Atlantic Deep Water) and AABW (Antarctic Bottom Water).

Figure 3 : Dust grain-size variations compared to SSTs changes in core MD962087.

Figure 4 : Organic carbon mass accumulation rates, organic carbon contents and nitrogen isotope signal of MD962087.

Figure 5 : Organic carbon mass accumulation rates, organic carbon contents and nitrogen isotope signal of MD962098.

Figure 6 : Organic carbon mass accumulation rates, organic carbon contents and nitrogen isotope signal of MD962086. The accumulation rates are not shown for the Holocene because of sediment expansion at the top of the cores during retrieval which makes the values unrealistic.

Figure 7 : Organic carbon vs. Nitrogen contents in the sediments of MD962098 and MD962086. The accumulation rates are not shown for the Holocene because of sediment expansion at the top of the cores during retrieval which makes the values unrealistic.

Figure 8 : The two-cell structure of the upwelling. Encircle crosses are equatorward flows, encircle points are poleward flows. Sediments reaching the shallow core MD962087 mainly stem from the shelf. The accumulation rates are not shown for the Holocene because

of sediment expansion at the top of the cores during retrieval which makes the values unrealistic.

Figure 9 : Relative nitrate utilization are calculated assuming Raleigh fractionation kinetic in an open system for MD962086, MD962098 and MD962087 and compared to the wind-strength variations recorded in MD962087.

Figure 10 : TOC vs. Relative nitrate utilisation. Full intreglacial values do not follow the tendency.

Chapitre 5

Figure II.18 : Répartitions des concentrations en silicium dissous en surface de l'océan (en haut) et dans la colonne d'eau (en bas). La coupe correspond au profil matérialisé par un trait pointillé noir. FST (front subtropical), FP (front polaire). Données WOCE.

Figure II.19 : De bas en haut, contenu en silice biogène, abondances des spores de résistance des diatomées *Chaetoceros*, abondance des diatomées pennées et centriques, taux d'accumulation des diatomées dans la carotte MD962087 (Magniette, 1999), comparés au marqueur de force des vents (défini dans l'article 2). Les stades isotopiques 1 à 8 sont indiqués par des bandes grises (glaciaires) et blanches (interglaciaires).

Figure II.20 : Abondances relatives des diatomées centriques, pennées et des spores de résistance de *Chaetoceros* dans les carottes MD962098 (Crespin, 2001) et MD962087 (Magniette, 1999).

Figure II.21 : Abondance absolue de l'espèce *Fragiliaropsis kerguelensis* dans la carotte MD962087 (Magniette, 1999).

Figure II.22 : Taux d'accumulation et abondance absolue des diatomées dans la carotte MD962098 (Crespin, 2001). Les accumulations mesurées au large de Walvis Bay (GeoB 1710) sont montrées pour les intervalles non analysés dans MD962098 (Abrantes, 2000).

Figure II.23 : Abondances relatives des différents genres de diatomées identifiés et de l'espèce *F kerguelensis*.

Figure II.24 : Accumulations (AR) de Sibio dans les sédiments de l'océan austral (67°34' S, 76°58'O) d'après Sigman et al. (Sous presse), comparées aux teneurs en Sibio dans l'Atlantique Sub-Antarctique (site 704) et à l'accumulation de Sibio au site 1084 (Lüderitz) d'après Lange et al. (1999), depuis les 4 derniers Ma. MDM = Matuyama Diatom Maximum.

Figure II.25 : Utilisation de la silice au sud du front polaire et exportation vers les latitudes plus basses, actuellement (à gauche) et lors du dernier stade glaciaire (LGM, à droite). Au LGM, l'extension de la zone d'englacement au pôle permet l'utilisation moins immédiate de la silice et facilite son exportation au delà du FP. L'augmentation concomitante du flux de poussières éoliennes stimule la production siliceuse entre le FP et le FST. Anderson et al. (2002).

Figure II.26 : Taux d'accumulation des diatomées dans les carottes MD962098 (Crespin, 2001) et GeoB 1710 (Abrantes, 2000), comparés à l'utilisation de Si dissous au sud

du Front Polaire (53°53'S, 4°56'O) d'après Brzezinski et al. (2002) et aux flux de poussières éoliennes à Vostok (Petit et al., 1999).

ANNEXES

Annexe 1 : LA PYROLYSE ROCK EVAL 6

(D'après web.cnrs-orleans.fr/~webisto/rock.htm)

Le Rock-Eval est composé d'un automate qui effectue les mesures et d'une station de travail qui utilise les logiciels de contrôle et de tests.

Un passeur automatique d'échantillons supportant jusqu'à 48 nacelles alimente 2 mini fours: le four de pyrolyse, puis le four d'oxydation.

Les produits sont détectés par un détecteur à ionisation de flamme (FID), et 2 détecteurs infrarouge, pour la mesure du Corg et du CO₂ issus simultanément des fours de pyrolyse et d'oxydation (un seul détecteur infrarouge dans le modèle 'standard').

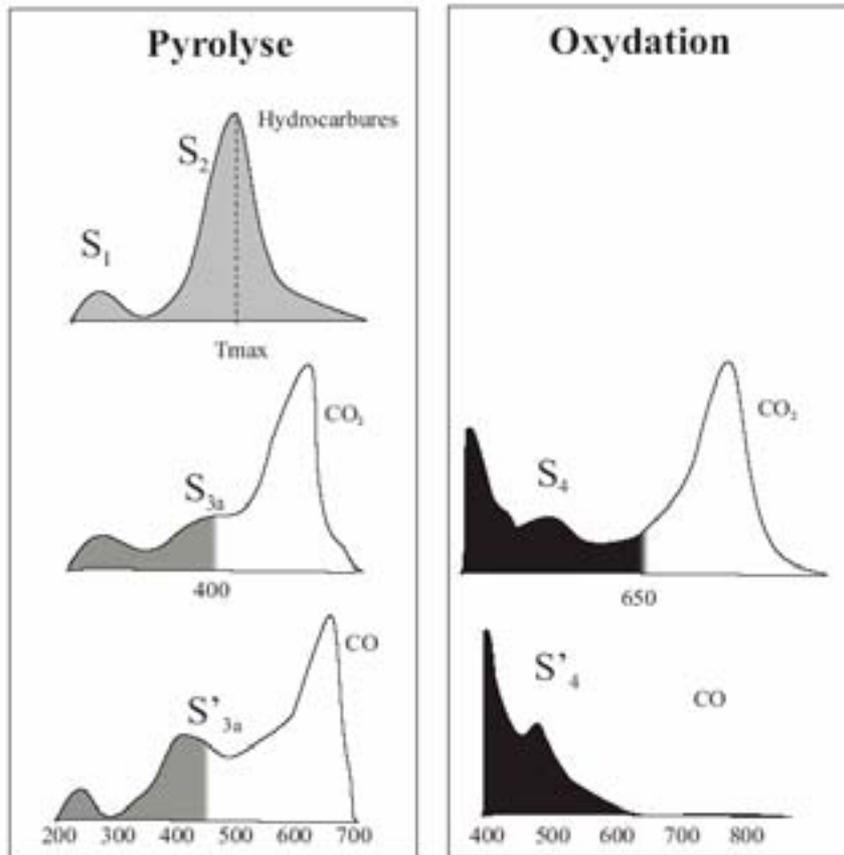
La station de travail fonctionne sur PC. Elle permet, à l'aide d'un écran de visualisation et d'un clavier, le pilotage de l'automate, la programmation des analyses, le stockage des données et leur impression. Différents cycles d'analyse sont disponibles, avec des paramètres opératoires préprogrammés* (kérogène, réservoir, préparation), ainsi que des cycles entièrement libres.

Lors de la visualisation des courbes, le logiciel intègre séparément les différents pics détectés par le FID ou les cellules infrarouge. L'utilisateur peut modifier les limites d'intégration manuellement, afin de changer la valeur calculée pour chaque pic.

Le logiciel automate de l'analyseur effectue l'acquisition des différentes données (signaux, températures, débits, etc...) et permet les communications avec la station de travail ainsi qu'avec les cellules infrarouge.

Le Rock-Eval 6 délivre les paramètres classiques de la méthode standardisée Rock-Eval:

- la quantité de gaz libres: S0;
- la quantité d'huiles libres: S1';
- le potentiel pétrolier, ou hydrocarbures issus de pyrolyse: S2;
- la température du sommet du pic S2: TMax;
- le carbone organique total, paramètre essentiel, COT;
- l'index d'hydrogène IH

Carbone Pyrolysé (PC)

$$PC (\%) = (S_1 + S_2) * 0,083 + (S_{3a} * 12/440) + (S'_{3a} * 12/280)$$

Carbone résiduel (RC)

$$RC (\%) = (S_4 * 12/440) + (S'_4 * 12/280)$$

Carbone organique total (COT)

$$COT (\%) = PC + RC$$

Indice Hydrogène (IH)

$$IH (mg/g) = S_2/COT * 100$$

Indice Oxygène (IO)

$$IO (mg/g) = [(S_{3a} * 32/44) + (S'_{3a} * 16/28)]/COT * 100$$

auxquels viennent s'ajouter les paramètres suivants:

- les quantités de Corg et de CO₂ obtenues au cours du craquage (pyrolyse): S₃CO, S₃CO₂, sous forme de valeur totale et de courbe en fonction de la température et de la durée d'analyse;
- la détermination des sommets des courbes S₃ en température vraie;

- la quantité de carbone résiduel obtenu au cours de l'oxydation du résidu de la pyrolyse: S4CO et S4CO₂, sous forme de valeur totale et de courbe en fonction de la température et de la durée d'analyse;
- la détermination du contenu en carbone minéral: S5' (CO) et S5 (CO₂), sous forme de valeur totale et de courbe en fonction de la température et de la durée d'analyse;
- le calcul des nouveaux indices d'oxygène (OI) pour le CO:OICO et le CO₂:OICO₂;
- la détermination du carbone minéral MINC.

* La programmation utilisée dans l'étude de la MO de la pente namibienne est détaillée dans l'article 1

Annexe 2 : PREPARATION DE LA MATIERE ORGANIQUE OBSERVEE AU MET

(d'après Boussafir, 1996)

Préparation des produits de fixation

Cacodylate de Sodium (0,05M) : Dans une fiole jaugée de 200ml, mettre 2,145 g de cacodylate de sodium puis compléter avec de l'eau distillée, en agitant.

Glutaraldéhyde à 2,5% dans le tampon : Mettre 10 ml de glutaraldéhyde (2,5 %) à l'aide d'une pipette graduée dans une fiole jaugée et compléter à 100 ml avec la solution de cacodylate préalablement préparée.

Inclusion des échantillons dispersés dans la gélose

Il est nécessaire d'inclure dans la gélose les échantillons dispersés et non indurés tels que la matière organique (MO) isolée des carottes de Lüderitz avant de pouvoir procéder aux étapes suivantes. Cette étape consiste en la fabrication de moules en gélose (diamètre = 1 mm) destinés à contenir les particules de MO.

- Étaler une couche de gélose de 5mm d'épaisseur dans une boîte rectangulaire (plastique)

- Recouvrir cette boîte de ruban adhésif, puis percer cette surface rigide avec des embouts de micropipettes sectionnés. Ceux-ci doivent baigner dans la gélose sans toucher le fond de manière à créer de petites dépressions cylindriques dans la gélose

- Une fois la gélose durcie, ôter les embouts de pipettes et déposer les échantillons dans les réceptacles formés.

- Couler une deuxième couche de gélose sur la première de manière à sceller les échantillons. Laisser durcir.

Fixation

Découper des petits cubes de gélose contenant les échantillons à étudier, puis placer chaque cube dans un tube cylindrique (1cm de diamètre) muni d'un bouchon. A l'aide d'une pipette Pasteur, remplir chaque tube de glutaraldéhyde (2,5%), les boucher, puis laisser 24 H à 4°C. Après la fixation au glutaraldéhyde, laver les échantillons avec la solution tampon de cacodylate de sodium.

vider les tubes à l'aide d'une pipette pasteur,
Remplir les tubes avec la solution tampon de cacodylate de sodium puis vider,
Recommencer l'opération 2×20 min, puis 2×10 min et 1×2 H.

Déshydratation

La déshydratation complète des échantillons est obtenue par des bains successifs d'acétone à concentration croissante (10, 20, 30,...100 %). Le but est d'échanger progressivement l'eau contenue dans les échantillons par de l'acétone. Pour vider et remplir les tubes avec les différents bains, on utilise des pipettes Pasteur.

Echange Acétone-Résine:

L'acétone est remplacée par la résine d'inclusion. L'imprégnation des échantillons par la résine se fait progressivement:

partager la hauteur des tubes remplis d'acétone à 100% en trois parties égales avec un feutre,

prélever avec une pipette pasteur le tiers supérieur du tube et le remplacer par de la résine au moyen d'une seringue, agiter pour homogénéiser et attendre une demi journée,

prélever les deux tiers supérieurs et les remplacer par de la résine, agiter pour homogénéiser et attendre une demi journée,

prélever la totalité du tube et le remplir de résine pure, laisser toute une nuit.

Le lendemain, extraire les échantillons des tubes et les déposer dans des moules de polymérisation. Mettre ces moules dans une étuve à 60°C pendant 1 heure. Remplir les moules à ras bord de résine et remettre à l'étuve pendant 24H. Les échantillons sont alors prêts pour les micro coupes.

Coupes ultrafines et montage sur grilles

Les coupes ultrafines sont réalisées grâce à un microtome, puis déposées sur des grilles de cuivre 200 mesh.

Annexe 3 : PYROLYSE “ON-LINE” AU POINT DE CURIE

Les quatre échantillons de MO isolée (après attaques HCl/HF) ont été analysés avec un pyrolyseur couplé chromatographie en phase gazeuse et spectromètre de masse (Pyro-GC-MS), de marque Finnigan. La MO isolée est placée dans une capsule ferromagnétique de point de curie 590°C, enduite de TetraMethylAmmoniumHydroxyde (TMAH), puis introduite dans la chambre de pyrolyse reliée à l'injecteur situé en tête de colonne chromatographique. Le TMAH permet de méthyler artificiellement les composés chargés, tels les acides, afin de les rendre plus facilement détectables par l'analyseur. Les effluents de pyrolyses sont concentrés au niveau de l'injecteur où la température est basse (40°C). La température augmente de 40 à 120°C au cours des 10 premières minutes puis avec un gradient de 3° par minute jusqu'à 300°C en fin d'élution. Les molécules passent dans la colonne d'élution (silice) sous un flux constant d'hélium et sont progressivement séparées selon leur masse moléculaire et leurs propriétés physico-chimiques (charge, isomérisation). Le passage, depuis la colonne d'élution, dans l'analyseur se fait à 300°C, de manière à éviter la coélution des molécules préalablement séparées. Les composés arrivant dans le volume d'ion (module d'ionisation) subissent un bombardement électronique et sont morcelées en fragments de masses différentes. Ces fragments électriquement chargés passent dans la trappe à ions et sont triés grâce à un système de lentilles de focalisation. Seuls les fragments de même masse, qui réagissent à l'agitation spectrale qui leur est propre, sont envoyés vers l'analyseur où ils sont comptés.

Les molécules constitutives de la MO étudiée sont identifiées selon leur spectre de masse, leur temps de rétention et la comparaison avec des standards.

Annexe 4 : SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

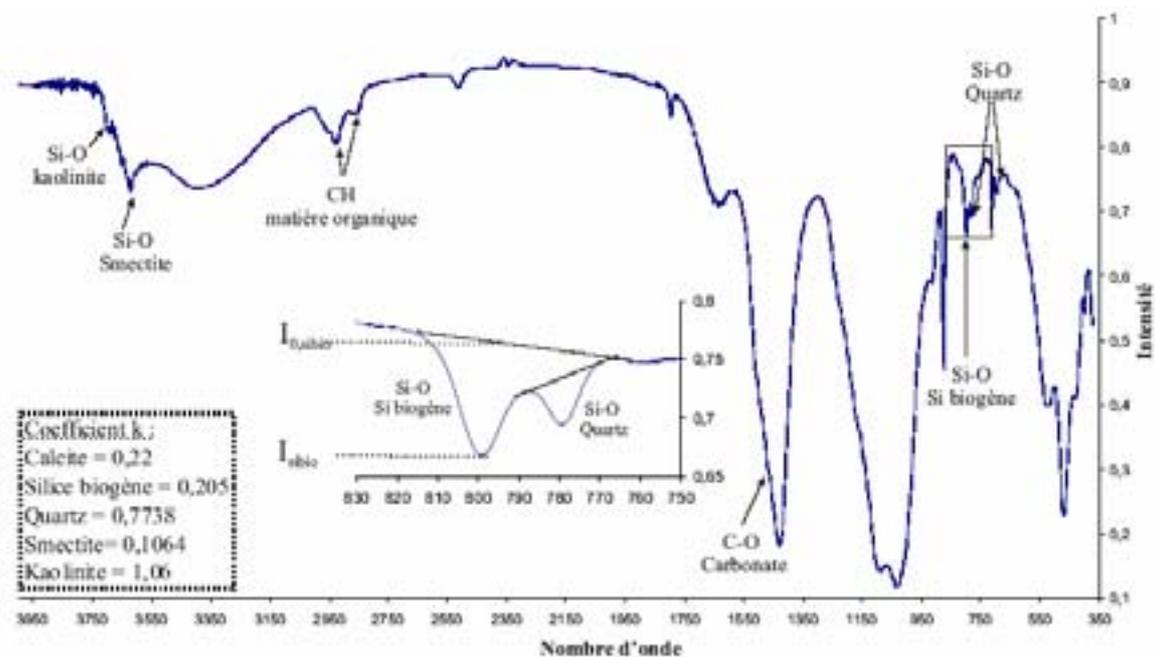
La spectrométrie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. Le faisceau infrarouge est absorbé par les vibrations de valence ou de déformation des molécules, à une longueur d'onde et une intensité particulières à chaque liaison.

La quantification du contenu d'un sédiment, d'un mélange, ... en une molécule donnée, utilise la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log \text{ de } I/I_0$$

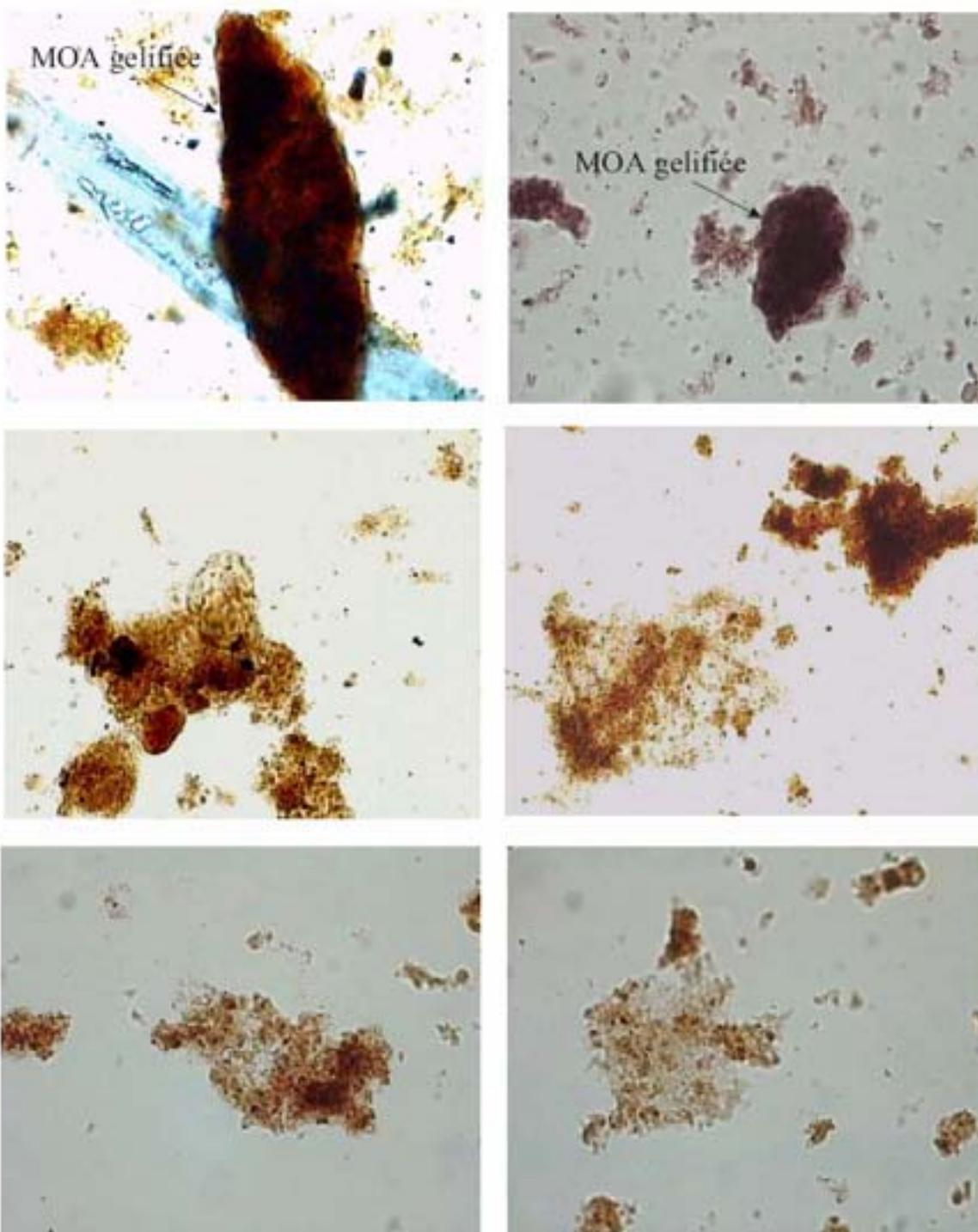
$$C(x) = A * k ;$$

où A est l'absorbance, I est l'intensité du pic spécifique du composé x, I_0 est la valeur de la ligne de base (Cf. schéma), C(x) est la concentration recherchée du composé x et k est le coefficient d'absorption spécifique du composé x.

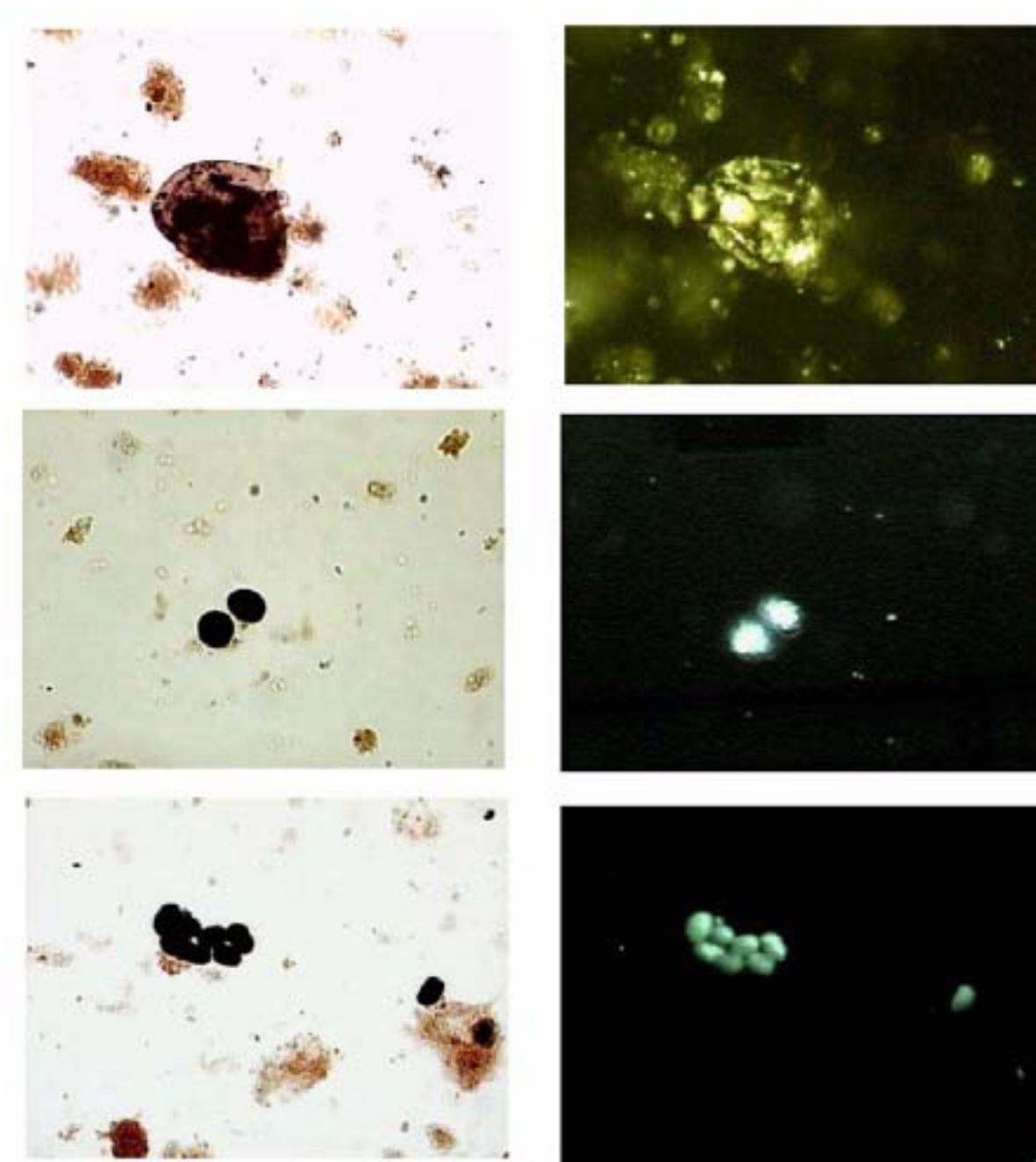


La figure ci-dessus présente un spectre IR_{Tf} du sédiment total, les pics de quelques constituants et leur coefficient d'absorption. Les pics du quartz et de la silice biogène se chevauchant, il faut soustraire l'absorbance du quartz à celle de la silice biogène pour estimer correctement le contenu en silice biogène.

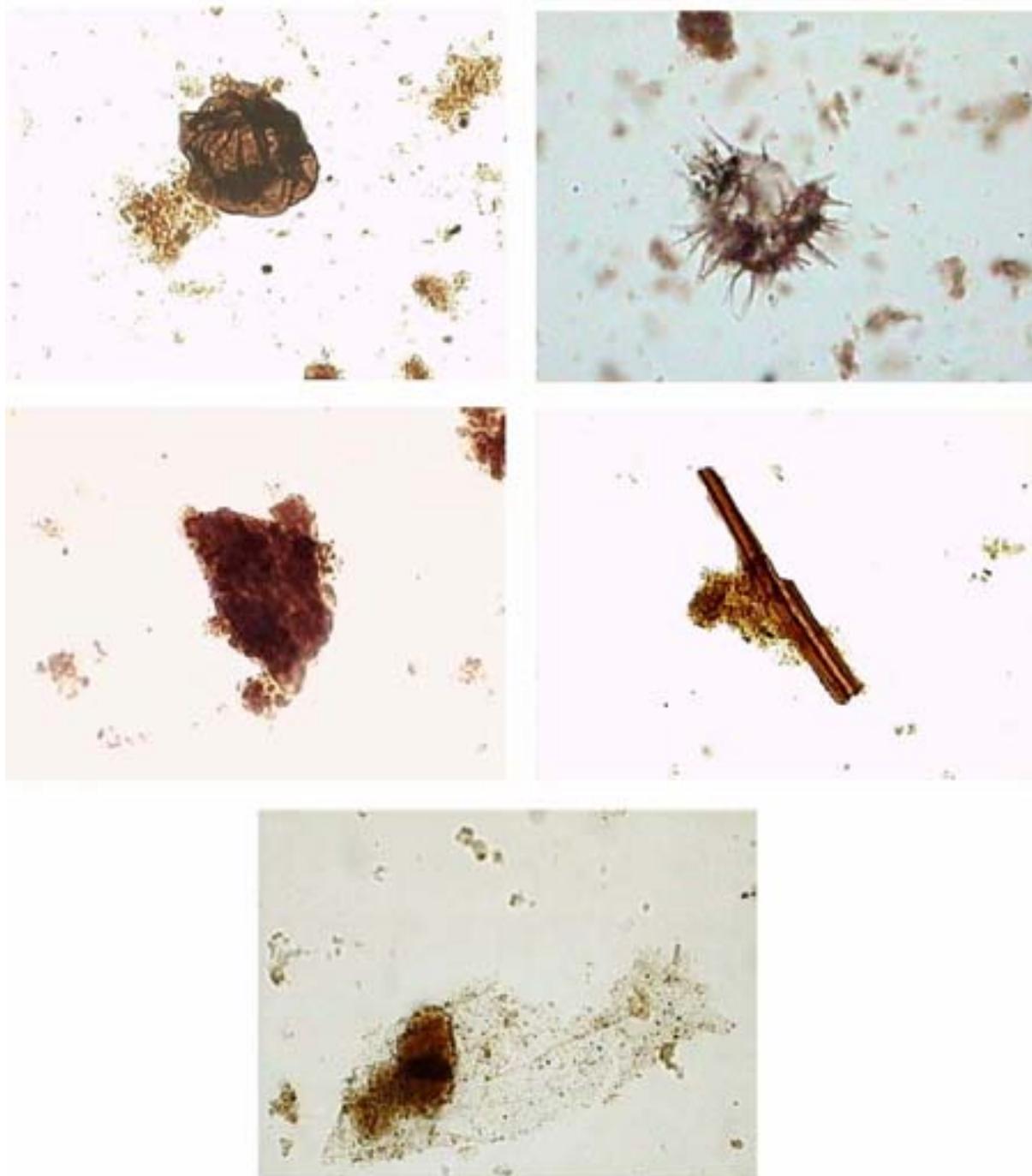
**Annexe 5 : OBSERVATIONS DE LA MO EN MICROSCOPIE OPTIQUE ET AU MET :
QUELQUES PHOTOS**



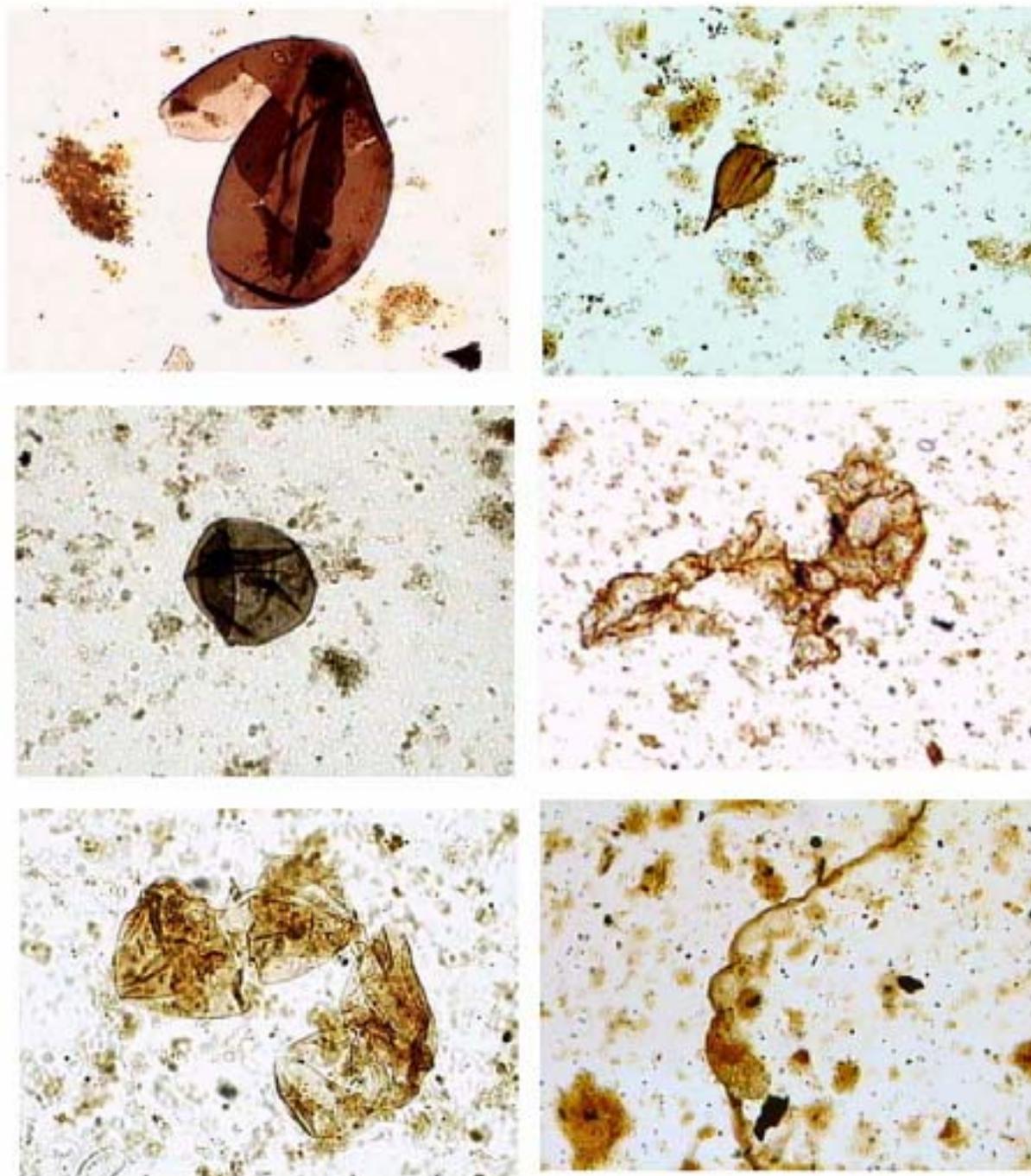
Photographies de MO isolée de MD962087 observée en microscopie photonique en lumière naturelle transmise (*100). Matière Organique Amorphe (MOA) gélifiée (en haut), MOA granulaire associée à des particules de MOA gélifiée (au centre) et MOA granulaire (en bas).



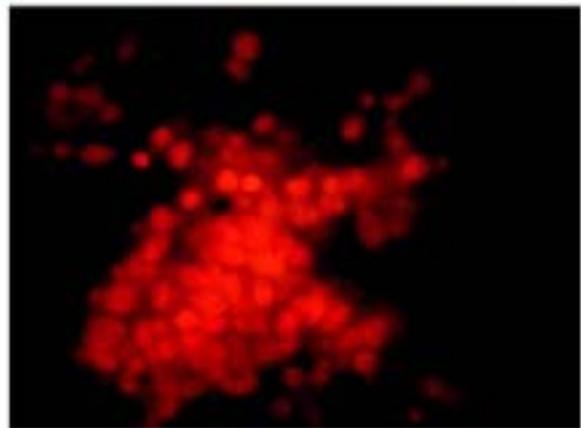
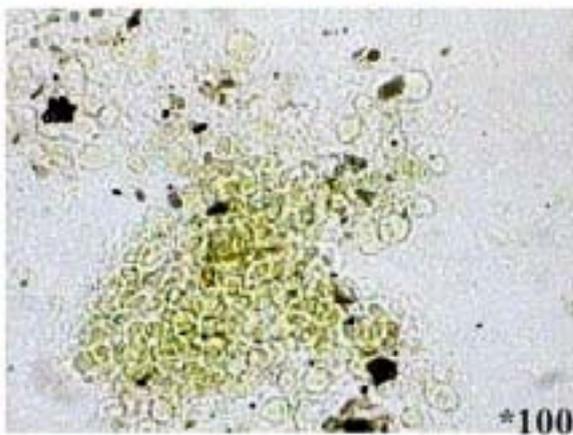
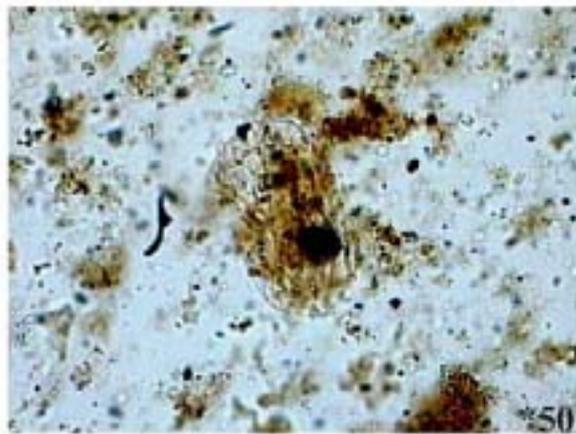
Photographies de MO isolée de MD962087 observée en microscopie photonique en lumières naturelle transmises (gauche) et fluorescente (droite). Framboïdes de Pyrites (*100). Des particules éparses de MOA gélifiée et granulaire sont visibles sur les images de gauche.



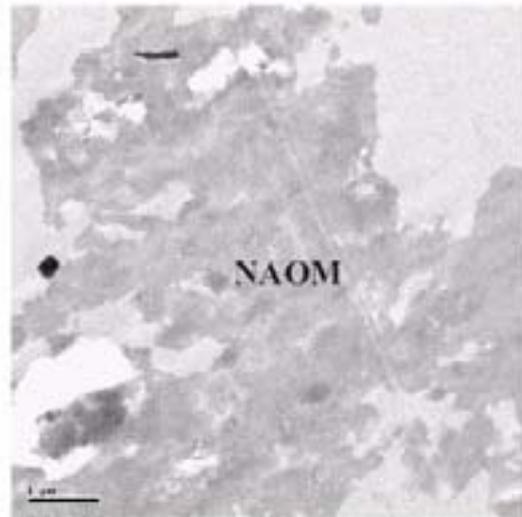
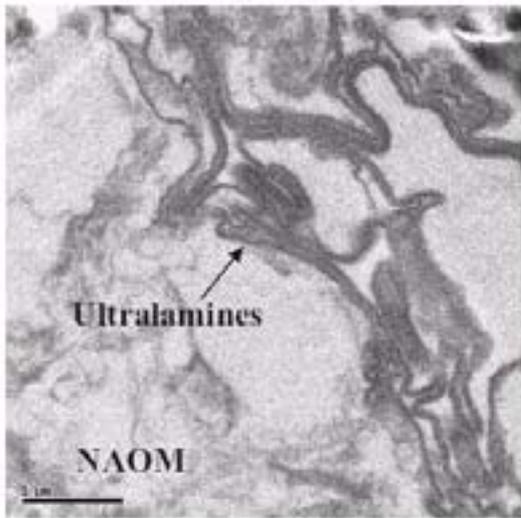
Photographies de MO isolée de MD962087 observée en microscopie photonique en lumière naturelle transmise (*100). Pollen (en haut à gauche), dinoflagellé (en haut à droite), débris ligneux cellulosiques (centre) en voie d'amorphisation (gauche) et particule amorphe translucide (en bas). Des particules éparses de MOA gélifiée et granulaire sont visibles sur l'ensemble des images.



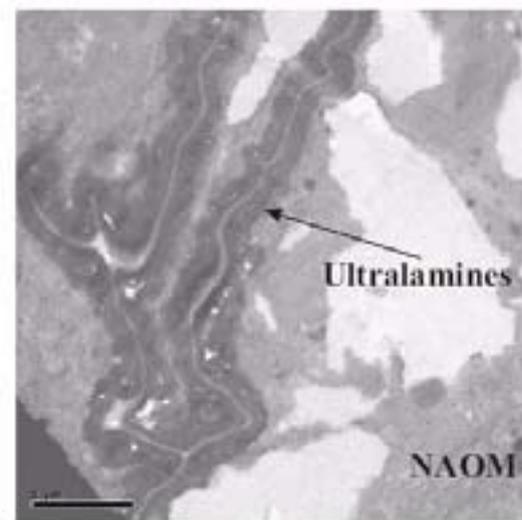
Photographies de MO isolée de MD962086 observée en microscopie photonique en lumière naturelle transmise ($\times 100$). Pollen (trois images de gauche), débris chitineux d'insecte (en haut à droite) et débris de végétaux supérieurs en voie d'amorphisation (en bas et au centre à droite). Des particules éparses de MOA granulaire sont observées sur l'ensemble des images.



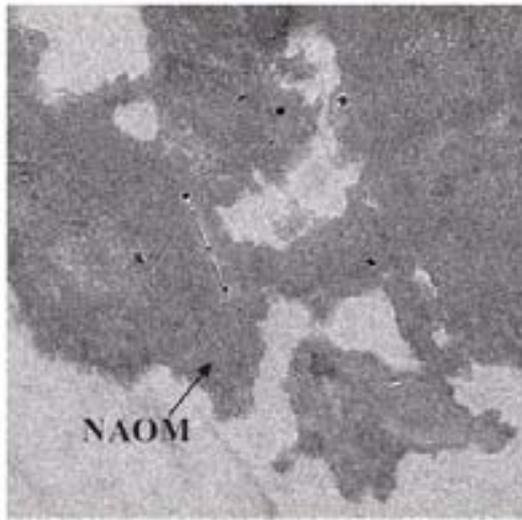
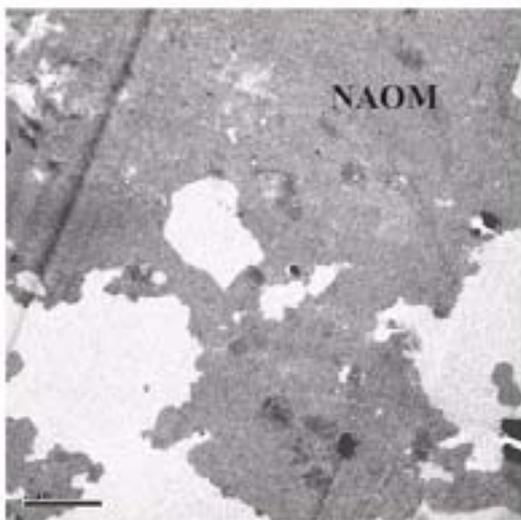
Photographies de MO isolée de MD962086 observée en microscopie photonique en lumières naturelle (gauche) et fluorescente (droite) transmises. MO alguaire (quatre images supérieures) et pyrofulsinite (quatre images inférieures).



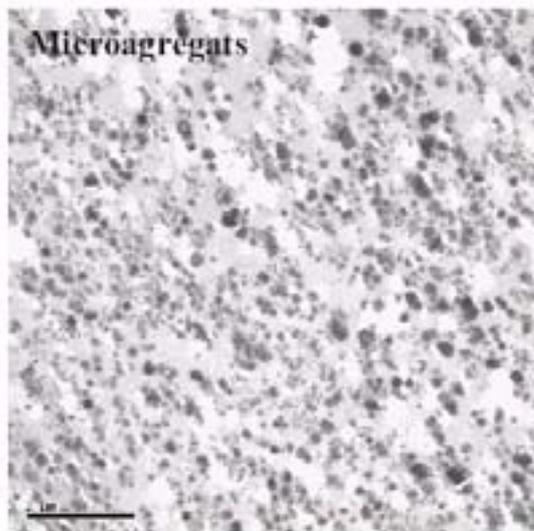
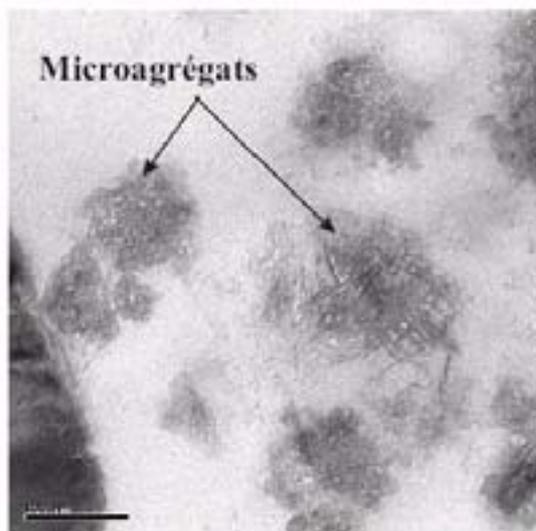
MO isolée observée dans l'échantillon 120 au MET



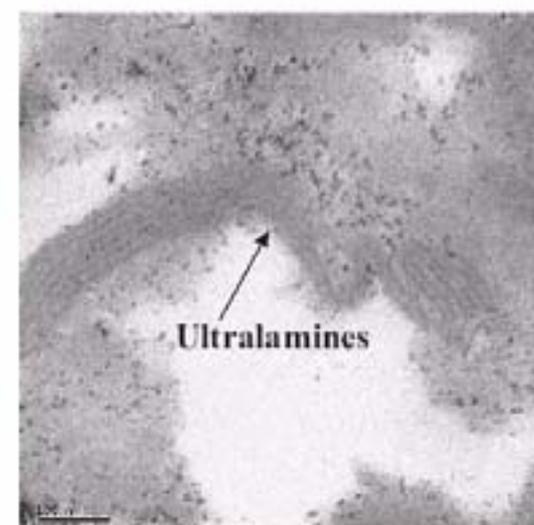
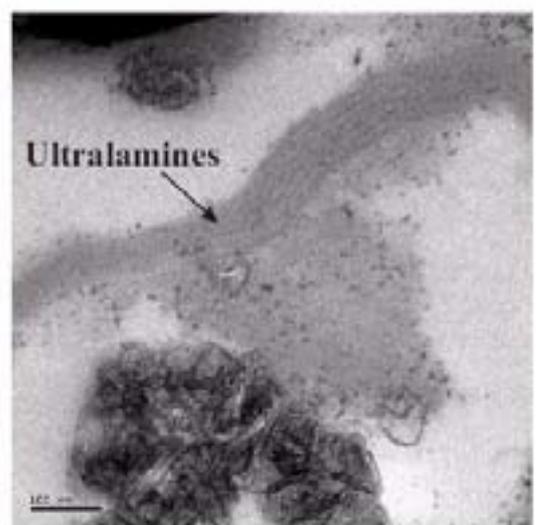
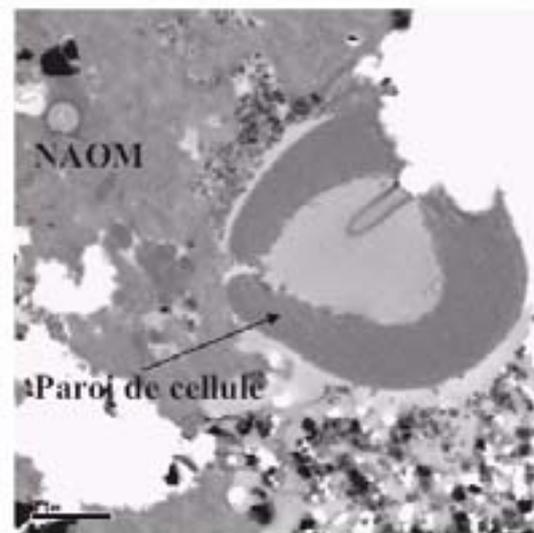
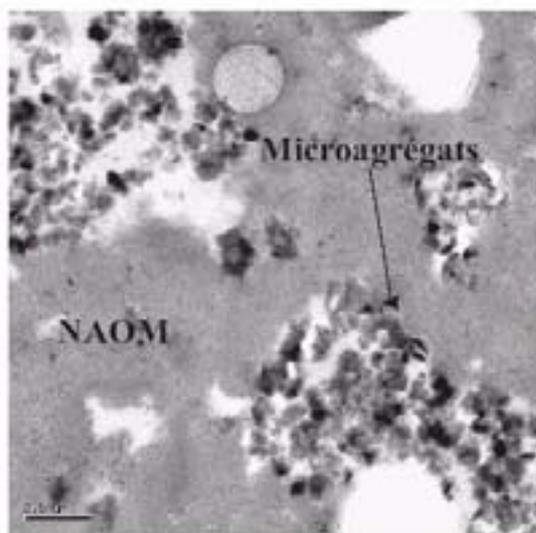
MO isolée observée dans l'échantillon 990 au MET



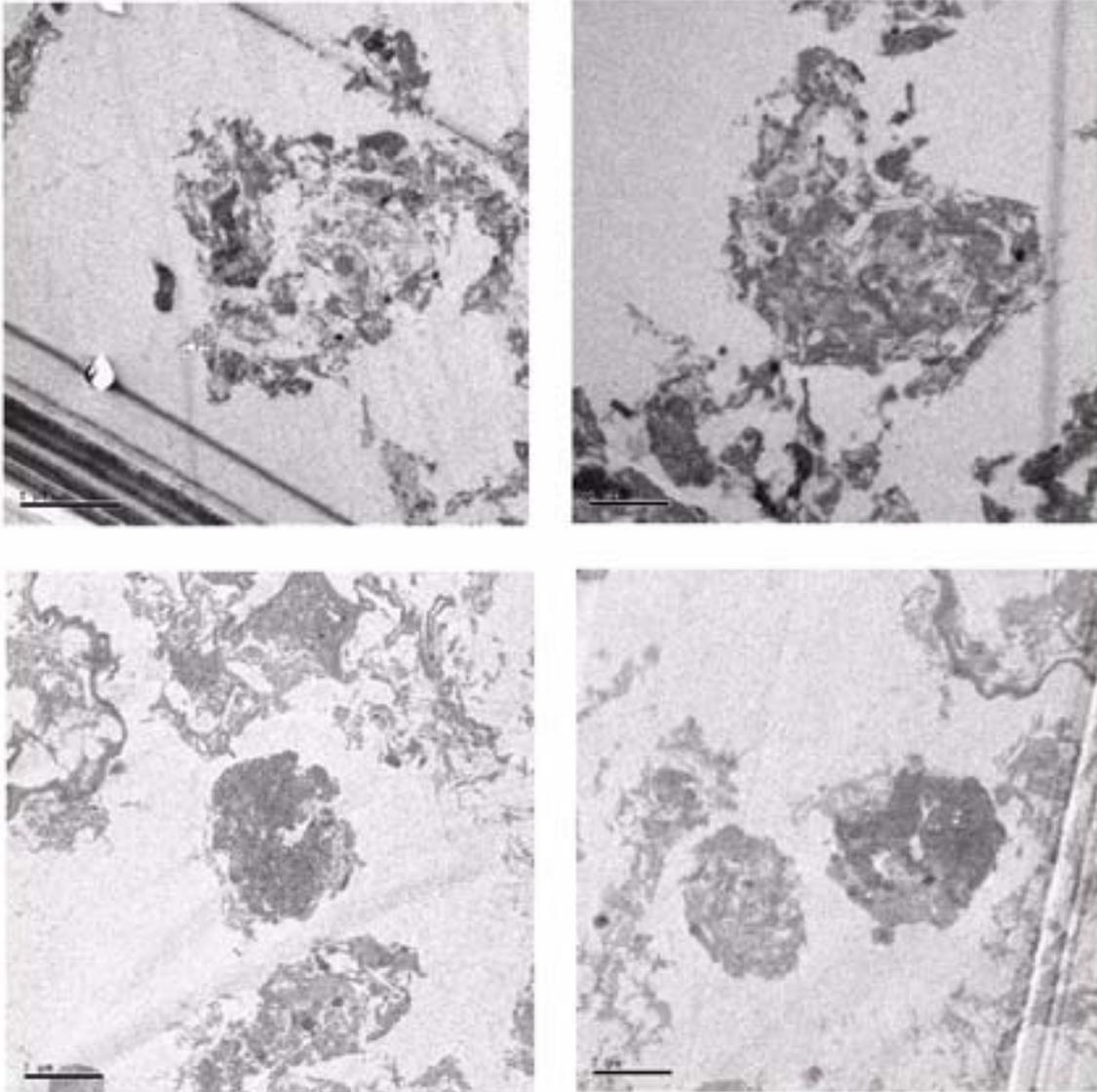
MO isolée observée dans l'échantillon 3102 au MET



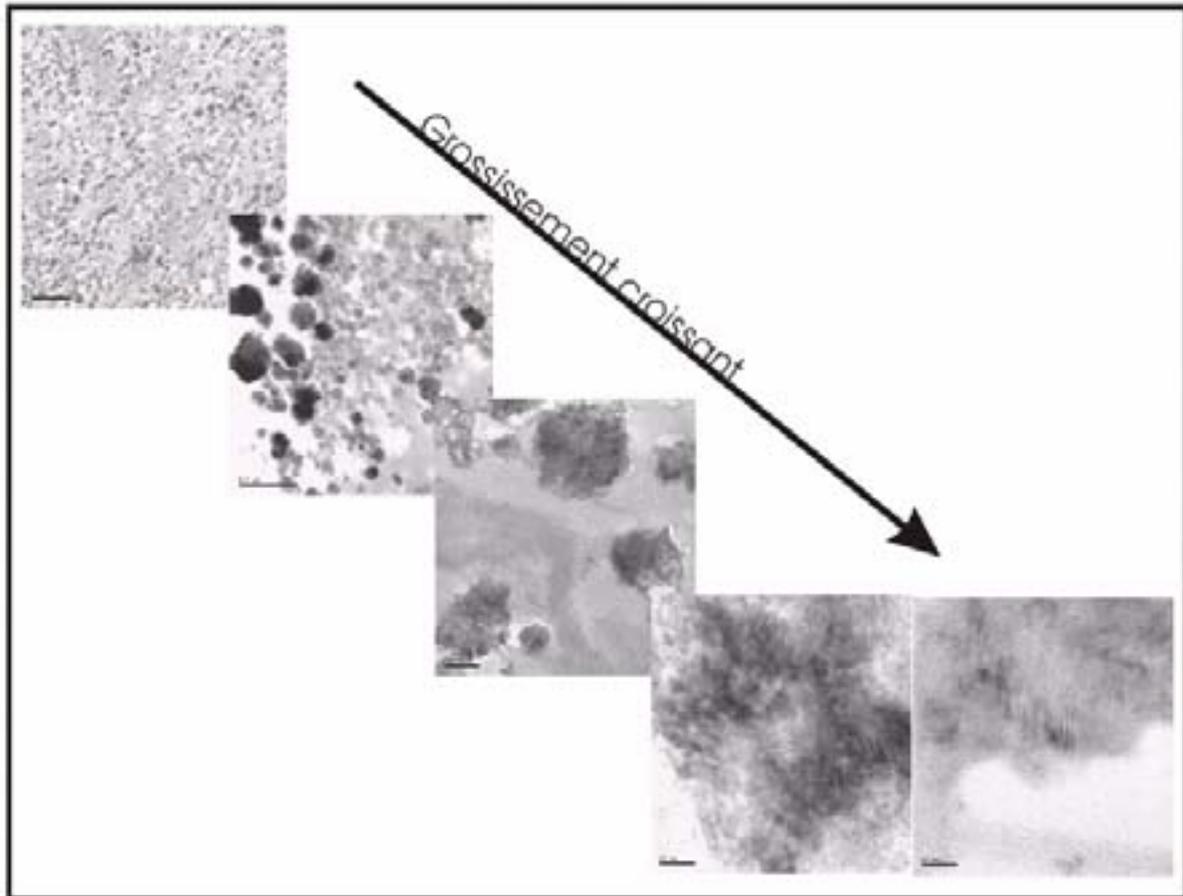
MO isolée observée dans l'échantillon 1343 au MET



MO isolée observée dans l'échantillon 1439 au MET



Pellets observés dans l'échantillon 120 au MET



Microagrégats vus en grossissement croissant au MET (échantillon 1343)

Résumé :

L'objectif de cette étude multimarqueurs est de fournir une meilleure compréhension du rôle joué par le système d'upwellings du Benguela vis à vis de la séquestration du carbone au cours des deux derniers cycles climatiques.

Les sédiments de la pente continentale namibienne sont riches en matière organique (MO) bien que les processus sédimentaires soient exclusivement hémipélagiques. La première partie de ce travail consiste en la détermination des mécanismes de préservation qui ont participé à la fossilisation de la MO dans la colonne d'eau et le sédiment et leur distribution du haut en bas de pente, au large de Lüderitz (25°6S). Les analyses moléculaires, spectroscopiques, pétrographiques et les pyrolyses révèlent que l'enfouissement de carbone organique était plus efficace pendant les périodes glaciaires du fait de flux de MO accrus vers le sédiment. Ces flux agissent positivement sur l'initiation de mécanismes de fossilisation tels que la sulfuration naturelle. Par ailleurs, des associations organo-minérales dans la colonne d'eau ont probablement été responsables de la protection pendant le transport d'une quantité non négligeable de MO, et assuré son accumulation sur la pente inférieure.

Les teneurs en carbone organique varient au rythme des cycles glaciaires-interglaciaires. La deuxième étape de l'étude est donc consacrée à l'estimation des effets des variations climatiques sur la paleoproductivité et les flux exportés. L'étude des signaux $\delta^{15}\text{N}$, de la taille des particules lithogéniques et des contenus terrigènes et biogènes des sédiments montre que la productivité, soutenue par l'apport de nitrate en surface, n'est que partiellement contrôlée par la force des alizés. Les advections de masses d'eaux Angolaises, Indiennes et l'utilisation des nutriments en Antarctique conditionnent l'alimentation en nitrate et silicium, le rendement et la nature de la production primaire de l'upwelling à l'échelle des cycles climatiques.

Mots clés : Paleoclimatologie, upwellings sud-ouest africains, matière organique, préservation, productivité.

Abstract :

The goal of this multi-proxy study is to allow a better understanding of the local role played by the Benguela upwelling system regarding carbon sequestration over the last 2 climatic cycles.

Outstandingly high organic matter (OM) accumulation occurs on the Namibian slope albeit sedimentary processes are exclusively hemipelagic. First, we investigate organic matter preservation mechanisms that have acted at the sediment as well as in the water column, and their effectiveness and distribution over the organic-rich slope off Lüderitz (25°6S). Pyrolysis results as well as petrographic, spectroscopic and molecular analyses reveal that OM burial was more effective during glacial periods due to higher OM fluxes to the sediment, which promoted sulphurization processes. In addition, organo-mineral association presumably protected OM during sinking in the water column and ensured its accumulation on the lower slope

Organic carbon contents of the sediment show climatic-related variations. We thus examine the effects of glacial-interglacial changes on paleoproductivity and export fluxes by deciphering the $\delta^{15}\text{N}$ signals, dust grain-size records, biogenic and terrigenous contents of three cores distributed from the upper to the lower slope (from 1000 to 3600m). We suggest that nitrate-sustained paleoproductivity is only partly controlled by wind-strength. Angola and Indian water mass advection in the Benguela region as well as nutrient utilization in the Southern Ocean both affect nitrate and silica supplies to the upwellings and hence, the attendant productivity and its rain ratio over climatic cycles.

Key words : Paleoclimatology, south-west african upwellings, organic matter, preservation, productivity.