

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Géochimie Marine

Présentée et soutenue par :

Marie Labatut

le : 10 octobre 2014

Titre :

Apports continentaux de fer à l'océan : approche isotopique
- Océan Pacifique Équatorial -

Ecole doctorale :

Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

Unité de recherche :

UMR 5566

Directeur(s) de Thèse :

François Lacan (CR1 CNRS, LEGOS, Toulouse)

Franck Poitrasson (DR2 CNRS, GET, Toulouse)

Rapporteurs :

Matthieu Roy-Barman (Professeur, Université de Versailles-St Quentin, LSCE, Gif-sur-Yvette)

Damien Cardinal (Professeur, Université Pierre et Marie Curie, LOCEAN, Paris)

Membre(s) du jury :

Isabelle Dadou, Présidente du Jury (Professeur, Université de Toulouse, LEGOS, Toulouse)

Eva Bucciarelli (Maître de conférences, Université de Bretagne Occidentale, LEMAR,
Plouzane)

Remerciements

Quelle aventure que ces quatre années de thèse ! Que de rencontres, de voyages, de galères, de discussions, d'idées, de stress, de rires, et donc que de gens à remercier ! Mes premiers remerciements sont pour toi François. Je te remercie de m'avoir acceptée comme petite stagiaire en Master I et de m'avoir fait découvrir cette discipline extrêmement intéressante qu'est la géochimie marine. Je te remercie de m'avoir fait confiance et de m'avoir proposé ce sujet de stage sur les isotopes du fer en Master 2 qui deviendra ma thèse. J'estime avoir eu beaucoup de chance d'avoir un directeur de thèse aussi disponible, pédagogique et humain que toi. Tu m'as tout appris, et grâce à ton extrême exigence, je suis devenue plus rigoureuse et plus critique, qualités qui me seront indispensables pour mon avenir professionnel. Je t'en suis extrêmement reconnaissante.

Franck, je te remercie d'avoir accepté d'être mon co-directeur. Sans toi, cette thèse n'aurait pas vu le jour. Je te remercie pour les discussions très intéressantes que j'ai eues avec toi, pour ton recul et bien entendu pour ta sympathie.

Nick Hall, je te remercie pour m'avoir fait découvrir le LEGOS lorsque j'étais encore en licence à la suite d'un magnifique exposé en cours d'Anglais ! Grâce à toi, j'ai rencontré Catherine Jeandel qui m'a fait rêver en me racontant son travail. Après cette rencontre, je voulais faire de la Géochimie Marine et rien d'autre ! Je te remercie donc, Catherine, de m'avoir présentée à François lorsqu'en Master I, je suis venue toquer à ta porte. Je te remercie également pour ta sympathie, tes conseils scientifiques, tes histoires passionnantes, et pour tous les mets (parfois étranges) que tu nous ramènes du monde entier ! Nick, je te remercie toi et Yves du Penhoat, pour avoir défendu ma candidature devant le conseil de l'école doctorale. Et je vous remercie tous les deux pour vous être si bien occupés de moi à Cotonou !

Pieter Van Beek, je te remercie d'avoir eu cette idée brillante de diminuer ta charge d'enseignement cette dernière année. Grâce à toi, j'ai pu obtenir un poste d'ATER et prolonger l'expérience ! J'ai adoré donner des cours à l'Université, parfois dans des situations assez cocasses (je pense à ces cours sur le réchauffement climatique réalisés dans une salle surchauffée, fenêtre ouverte...). Donc merci ! Je te remercie également pour tes conseils scientifiques toujours ponctués d'une touche d'humour.

Je remercie également tous les membres de mon équipe (actuellement GEOMAR, bientôt TIM). Tout d'abord, Kathy, toi ma co-bureau, pour ton humour, ta complicité, ton organisation, pour m'avoir fourni de l'acide en grande quantité (pour les manipes bien entendu !) et pour m'avoir maintes fois sauvé la vie, enfin débarrassé de nuisibles potentiellement très dangereux... Marc, notre Super-Rigolo de l'équipe, je te remercie pour ta bonne humeur communicative, pour tes bons conseils et pour tes gros outils qui m'ont parfois bien dépannée moi et mes copines ! Helena, je te remercie pour ta gentillesse et ton côté rassurant ! Amandine, je te remercie de m'avoir transmis ton savoir. Tristan, je te remercie pour m'avoir souvent tenu compagnie les week-ends en salle blanche ou devant les spectromètres, et pour m'avoir fait rire, souvent à tes dépens... Ester « la guapa » ! Je te remercie pour ton adorable gentillesse sans mesure et ta pétillante joie de vivre (et pour la machine Nespresso !) ! Cyril, le discret, je te remercie de m'avoir accompagné et supporté « mes manies » en salle, je te remercie également pour m'avoir dépannée et mesuré quelques échantillons un peu en catastrophe. Enfin Virginie, ma copine, je te remercie pour tes confidences, les sessions potins, pour les moments de rigolade, pour tous ces cafés bus avant de commencer la journée, pour ta bonne humeur et tout le reste à venir ! Bref, j'ai adoré cette équipe et chacun d'entre vous allez me manquer ! J'espère que l'unité et la joie de vivre, qui m'ont tant séduite quand je suis arrivée, définira toujours cette adorable équipe.

Je remercie également Yves Morel et l'ensemble de l'équipe administrative du LEGOS de m'avoir accueillie. Martine, Nadine, Brigitte et Agathe, je vous remercie pour votre sympathie, votre dévouement et votre efficacité ! Je suis sûre que tous les autres laboratoires nous jaloussent d'avoir d'aussi géniales secrétaires. Mathieu, je te remercie, toi et l'ensemble du service informatique, pour m'avoir tant de fois sauvé la vie ! Et je te remercie pour ne t'être jamais moqué de moi lorsque persuadée d'avoir tout perdu, paniquée, j'entraais dans ton bureau, dévoilais mon problème, et qu'en fait il suffisait de redémarrer l'ordinateur...

Je remercie également toute l'équipe ICP de l'Observatoire Midi-Pyrénées pour leur accueil et leur aide précieuse. Je remercie également François Thil et François Chabaux, pour m'avoir accueilli respectivement au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement à Gif-sur-Yvette et au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, lorsque notre spectromètre NEPTUNE était en panne. Je remercie les chefs de missions, Ariane Koch Larrouy et Gérard Eldin, et les capitaines qui m'ont accueillie sur le Marion Dufresne et l'Atalante lors des campagnes Indomix et Pandora. Je remercie tous ceux qui ont participé à la collecte des échantillons indispensables à mes mesures lors de la campagne EUCFe. Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté et pris le temps d'évaluer mon travail de thèse. Et merci à tous ceux qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre dans mon travail de thèse et qui ne sont pas cités.

Et bien entendu je remercie tous ceux qui m'ont épaulée durant toutes mes études. Merci à vous, Papi et Bernard, qui chacun à votre manière avaient su être mes guides jusqu'ici. Merci à toi Maman, pour l'organisation du pot de ma thèse qui je suis sûre sera fantastique (il faut préciser que tu y penses depuis que j'ai signé mon contrat doctoral !), et merci pour le champagne qui je suis sûre coulera à flots ! Merci également pour n'avoir jamais posé trop de questions lorsque je n'avais pas encore fini de rédiger, pourtant je sais que ça te démangeait. Et merci bien entendu pour m'avoir soutenu durant toutes mes études. Merci Bruno de nous avoir si bien conduit et merci d'être là pour elle. Merci Matthieu de m'avoir épaulée, soutenue, divertie, attendue tard le soir ou pendant plusieurs mois, motivée, accompagnée, nourrie, parfois stressée, aimée, supportée, écoutée. Merci à toi. Je t'aime. Merci au restant de ma famille, Mamie, Marie-Claire, Laure, Cathie, Gérard, Amandine, mes tantes et oncles, les cousins pour m'offrir d'agréables retours aux sources. Merci à mes fidèles amies, Christelle et Chloé, pour tout. Je vous remercie d'avoir été et d'être toujours là. Merci Chloé pour ces fous moments au Lycée (et notre vision puérile mais amusante de la recherche...), merci pour ces premières années de fac. Merci à Christelle d'avoir pris le relais, merci pour ces folles nuits toulousaines, et pour les moins folles. Merci les filles pour votre écoute, votre humour (vous êtes les plus drôles), vos confidences, vos conseils, nos voyages et tout ce que nous aurons encore l'occasion de vivre ensemble. Merci Sabine pour ta simplicité, ta gentillesse et ta générosité. Merci à tous les copains de master, Antho, Picou, Thomas, Fab, Béné, Romain, Louis, Steph... Merci à tous mes amis Toulousains, d'être toujours là pour me changer les idées, Rodolphe, Justine, Patoche, Mathilde, Gaétan, Chlothilde, Noémie, Neirda, Vincent, Nelly... Et bien sûr, merci à tous les copains du labo devenus aujourd'hui des amis ! Sans vous, Audrey, Hela, Oscar, Vanessa, Marine, Cori, Thomas, Clara, Antoine, Séverin, ces quatre années auraient été bien plus longues.

Résumé :

Le fer joue un rôle essentiel dans l'océan. En effet, de par sa sensibilité aux réactions d'oxydo-réduction, il joue un rôle sur le cycle géochimique de nombreux éléments (par exemple les terres rares). De plus, le fer est un élément micronutritif essentiel à la production primaire, et donc des variations de ses distributions au sein de l'océan global peuvent perturber la pompe biologique du carbone, et les bilans globaux de carbone. Pourtant, son cycle océanique est toujours mal contraint. Dans le but d'améliorer notre compréhension de celui-ci et notamment de bien quantifier ses sources et son cycle interne au sein de la colonne d'eau, j'ai étudié durant ma thèse la distribution des compositions isotopiques du fer à la fois dans ses sources potentielles, ainsi que dans les phases dissoutes et particulières de l'eau de mer dans l'océan Pacifique Equatorial ouest.

La rivière Sepik qui s'écoule sur le bassin versant Est de la Papouasie Nouvelle-Guinée, et les eaux côtières reflétant les apports d'eau via le ruissèlement le long du volcan Rabaul (Nouvelle-Bretagne) présentent des compositions isotopiques similaires à celle de la croûte continentale, soit respectivement $\delta^{56}\text{Fe} = 0.06 \pm 0.05 \text{ ‰}$ (2SD, $n = 4$) et $0.07 \pm 0.03 \text{ ‰}$ (2SD, $n = 2$). Les sédiments marins profonds prélevés à l'interface sédiments/eau de mer au niveau de la marge de Papouasie Nouvelle-Guinée présentent une signature isotopique proche de la valeur crustale mais légèrement plus lourde, $0.14 \pm 0.07 \text{ ‰}$. Enfin, les aérosols marins présentent une signature isotopique lourde dans la mer de Bismarck et dans l'océan Pacifique équatorial, en moyenne $0.31 \pm 0.21 \text{ ‰}$ (2SD, $n=9$). Ces aérosols sont très probablement d'origine continentale et ce sont vraisemblablement les processus qu'ils subissent au cours de leur transport, tels que la photoréduction ou l'oxydation, qui induisent cet enrichissement en isotopes lourds. Un échantillon d'aérosol isolé, présente une composition isotopique distincte, de $-0.16 \pm 0.06 \text{ ‰}$ qui pourrait être attribuée à d'importants feux de biomasse en Amérique du Sud.

Dans l'eau de mer, le Fe est principalement présent sous forme particulière. Les compositions isotopiques mesurées sont comprises entre -0.56 et $0.48 \pm 0.07 \text{ ‰}$ pour le fer particulière et entre -0.25 et $0.79 \pm 0.07 \text{ ‰}$ pour le fer dissous. Les différences de compositions isotopiques du fer mesurées nous ont permis de distinguer différentes sources de fer dans différentes masses d'eau. La plupart des échantillons semblent être enrichis en fer particulière d'origine continentale, apporté notamment via le ruissèlement et le transport sur le plateau et le talus continental. Cependant, les aérosols pourraient être responsables d'enrichissements dans les eaux de surface du détroit de Vitiaz et dans les eaux de surface situées plus au large. L'hydrothermalisme sous-marin est probablement responsable des enrichissements en isotopes légers observés au large de la Nouvelle-Irlande.

Dans la quasi-totalité des cas, les échantillons de fer présentent une composition isotopique plus lourde dans leur forme dissoute que dans leur forme particulière. Cette observation suggère un équilibre isotopique témoignant d'échanges permanents entre les deux phases du fer, semblable au modèle de scavenging réversible proposé pour le Pa, le Th, les REE et le Cu, ou au modèle de « boundary exchange » proposé pour le Nd. Ces échanges seraient associés à un coefficient de fractionnement isotopique de $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe} - \text{PFe}} = 0.27 \pm 0.25 \text{ ‰}$ (2SD, $n=11$). Un tel fractionnement suggère que ces échanges résultent en un flux net de libération non-réductrice du fer dissous estimé, à partir d'un modèle en boîte, comme étant compris entre 60 ± 2 et $1\,633 \pm 5 \text{ } \mu\text{mol}$ de fer dissous par m^2 de la marge en contact avec la masse d'eau et par jours. En extrapolant ces résultats à l'échelle globale, on estime que les processus de libération non-réductrice du fer pourraient apporter en moyenne 366 Tg de fer dissous par an. Ce processus pourrait alors constituer l'une des sources les plus importantes de fer dissous à l'océan, influençant les estimations de temps de résidence et de puits. De plus, de tels processus pourraient également concerner d'autres éléments micronutritifs que le fer. Il est donc absolument nécessaire de tenir compte des processus de libération non-réductrice du fer dans les bilans globaux.

Concernant les processus biologiques dans les couches de surface, il semblerait que la consommation du fer dissous biodisponible par les producteurs primaires induise un fractionnement isotopique (favorisant la consommation d'isotopes légers) estimé à $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe-DFe}} = -0.11 \pm 0.10$ (2SD, $n=4$). Plus en profondeur dans la colonne d'eau, la corrélation observée entre les concentrations d'oxygène et la composition isotopique du fer léger suggère que la reminéralisation par les bactéries produirait un fer dissous isotopiquement plus léger que les particules organiques qu'elles dégradent. Les fractionnements induits par ces processus sont suffisamment faibles pour ne pas modifier significativement les signatures isotopiques des sources au sein de l'océan. Ainsi, il est possible d'utiliser les isotopes du fer comme traceur de sources sur plus de 4000 km.

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse montrent que les isotopes du fer constituent un outil pertinent pour étudier les différentes sources de fer au sein l'océan, et permettent également de mettre en évidence pour la première fois des échanges entre la fraction dissoute et la fraction particulaire du fer dans la colonne d'eau. Les études sur les isotopes du fer dans l'océan étant encore très récentes (depuis 2008), de nombreuses avancées (aussi bien techniques que théoriques) sont encore nécessaires avant de bien comprendre le cycle des isotopes du fer.

Abstract:

Iron availability is a limiting factor for phytoplankton growth in some areas of the world ocean, such as High Nutrient Low Chlorophyll areas, such as the eastern Pacific Ocean. It can impact the carbon pump. However, many aspects of the Fe oceanic cycle remain unknown. In particular, significant uncertainties remain about the Fe sources to the open ocean and its internal cycle. In order to improve our understanding about the Fe cycle and to provide a better quantification of its sources, I have studied during my PhD the isotopic composition distributions of Fe in its potential sources and in dissolved and particulate fractions of seawater in the western equatorial Pacific Ocean.

The Sepik River in Papua New Guinea and a coastal seawater reflecting the influence of runoff at the bottom of the Rabaul volcano, Western New Britain, are characterized by crustal values of $\delta^{56}\text{Fe} = 0.06 \pm 0.05 \text{‰}$ (2SD, $n = 4$) and $0.07 \pm 0.03 \text{‰}$ (2SD, $n = 2$), respectively. Top core margin sediments present a slightly heavier signature of $0.14 \pm 0.07 \text{‰}$. Marine aerosols display a heavy isotopic signature on average $0.31 \pm 0.21 \text{‰}$ (2SD, $n=9$). It is likely due to processes that aerosols have undergone between their source (with crustal signature) and their deposition, such as photoreduction or oxidation. A light isotopic signature found in an aerosol sample, of $-0.16 \pm 0.06 \text{‰}$, may be attributed to biomass burning in South America.

In seawater, Fe is mainly supplied in the particulate form. The measured isotopic compositions ranged from -0.56 to $0.48 \pm 0.07 \text{‰}$ and from -0.25 to $0.79 \pm 0.07 \text{‰}$ for the particulate and dissolved Fe, respectively. Differences in the Fe isotopic composition allow to distinguish Fe sources in the different water masses. Most samples seem to be enriched by continentally derived particulate Fe brought by runoff and transported across continental shelves and slopes. However, aerosols are suspected to enrich the surface Vitiaz Strait waters, and more off shore seawaters, in heavy Fe isotopes while hydrothermal activity is likely responsible for a light signature found off New Ireland.

In almost all samples, dissolved Fe is heavier than the corresponding particulate iron. This is opposite to what would have been expected from kinetic dissolution/desorption and rather suggests an isotopic equilibrium between both phases through permanent exchanges between both phases, similarly to reversible scavenging proposed for Pa, Th, REE and Cu or to boundary exchange proposed for Nd. These exchanges appear to be associated with an isotopic fractionation of $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = 0.27 \pm 0.25 \text{‰}$ (2SD, $n=11$). Such a fractionation suggests that the exchanges result in a net non-reductive release of dissolved Fe estimated, with a simple box model, between 60 ± 2 and $1\,633 \pm 5 \mu\text{mol}(\text{DFe}) \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Extrapolating such values globally, the non-reductive release could bring 366 Tg of dissolved Fe by year to the oceans. This process seems to be locally significantly more intense than Fe reductive dissolution documented along oxygen poor margins. It may therefore constitute a significant iron source to the ocean, thereby influencing the actual estimation of iron residence time and sinks. The underlying processes could also apply to other elements.

Concerning biological processes in the water column, it appears that autotrophic organisms would produce lighter Fe in particulate organic matter than bioavailable dissolved Fe, with a fractionation estimated to $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe-DFe}} = -0.11 \pm 0.10$ (2SD, $n=4$). A correlation between oxygen concentrations and isotopic composition of dissolved Fe suggests that remineralization by bacteria may produce a dissolved Fe isotopically lighter than degraded organic particulate Fe. The induced fractionation by these processes was sufficiently slight to not significantly modify the source isotopic signatures in the ocean. It is indeed possible to use iron isotopes as a source tracer during at least 4 000 km.

Sommaire

Remerciements	I
Résumé :	3
Abstract :	5
Sommaire.....	7
Liste des acronymes utilisés.....	11
Liste des unités utilisées	13
Liste des figures.....	15
Liste des tableaux.....	19
CHAPITRE I. INTRODUCTION	23
I. Contexte général.....	25
II. Le Cycle Biogéochimique du Fer, Etat de l'Art.....	31
II.1. Le fer sous toutes ses formes !.....	31
II.1.1. La spéciation chimique	31
II.1.2. La spéciation physique du fer.....	36
II.2. Les sources externes de Fer à l'océan :	41
II.2.1. Les poussières atmosphériques ou aérosols:.....	41
II.2.2. Les sédiments.....	43
II.2.3. Les rivières.....	46
II.2.4. Les rejets sous-marins d'eau souterraine.....	48
II.2.5. L'hydrothermalisme sous-marin.....	49
II.2.6. La fonte des glaces	50
II.3. Cycle interne du fer dans l'océan:	51
II.3.1. Les processus biologiques.....	51
II.3.2. Les transformations physico-chimiques	54
II.4. Temps de résidence du Fer :	57
II.4.1. Temps de résidence au sein de l'océan global :	57
II.4.2. Temps de résidence du fer dans les différents bassins océaniques :.....	58
II.5. Le cycle biogéochimique du fer dans l'océan : synthèse	60

III. Isotopes du Fer dans l’océan	61
III.1. Les isotopes du fer : Définition.....	61
III.2. Principes de fractionnement des isotopes stables du fer	63
III.2.1. Les fractionnements cinétiques	63
III.2.2. Les fractionnements thermodynamiques ou fractionnements à l'équilibre	64
III.2.3. Evolution de la signature isotopique durant une réaction chimique	65
III.3. Composition isotopique des sources de fer à l’océan	68
III.3.1. Composition isotopique du Fer dans la croûte continentale :.....	68
III.3.2. Composition isotopique du Fer dans les poussières atmosphériques :.....	69
III.3.3. Composition isotopique du Fer dans les sédiments :	71
III.3.4. Composition isotopique du Fer dans les rivières :.....	73
III.3.5. Composition isotopique du Fer dans les fluides hydrothermaux :	75
III.3.6. Composition isotopique du Fer dans les eaux souterraines :.....	76
III.3.7. Composition isotopique du Fer dans la glace :.....	76
III.3.8. Synthèse des compositions isotopiques des sources :	77
III.4. Les compositions isotopiques du fer dans l’eau de mer	78
III.5. Les fractionnements isotopiques au sein de la colonne d’eau.....	80
IV. Objectifs de ma thèse	81
CHAPITRE II. LA REGION D’ETUDE : L’OCEAN PACIFIQUE EQUATORIAL	83
I. L’Océan Pacifique Equatorial, une région clé :	85
II. Description géographique de l’océan Pacifique :	87
III. Circulation océanique du Pacifique Equatorial	91
III.1. Circulation générale	91
III.2. Systèmes des courants équatoriaux :.....	92
III.3. Focus sur la mer des Salomon et la mer de Bismarck	98
IV. Hydrographie	101
IV.1. Maximum de salinité subtropical, Eaux tropicales (TW) nord et sud	101
IV.2. Les eaux centrales (CW) et équatoriales (EW).....	102
IV.3. Les Eaux Intermédiaires.....	104
V. Biologie du Pacifique équatorial	107

CHAPITRE III. METHODES.....	109
I. Conditions ultra-propres.....	111
II. Techniques d'échantillonnages de l'eau de mer.....	113
III. Détermination de la composition isotopique du fer dissous.....	115
III.1. Le MC-ICPMS : introduction.....	115
III.2. Protocole analytique pour la mesure de la composition isotopique du fer dissous dans l'eau de mer.....	118
IV. Les particules en suspension et autres échantillons.....	121
IV.1. Échantillonnage et dissolution des particules en suspension et autres échantillons :	121
IV.1.1. Les particules en suspension.....	121
IV.1.2. Autres échantillons.....	122
IV.2. Les mesures multi-élémentaires.....	126
IV.2.1. La mesure sur ICPMS Haute Resolution Element XR (Thermo-Fisher).....	126
IV.2.2. Le traitement des données.....	126
IV.3. La mesure de la composition isotopique du fer.....	129
V. Validation et contrôle des performances de l'analyse du fer:	131
V.1. Les blancs de chimie.....	131
V.2. Les rendements.....	133
V.3. Précision et exactitude.....	133
VI. Biais de masse et interférences sur le MC-ICPMS.....	135
VI.1. Fractionnement instrumental et interférences.....	135
VI.2. Modification du protocole d'analyse de la composition isotopique du fer.....	142

CHAPITRE IV. COMPOSITION DES ISOTOPIQUE DU FER DANS L'OCEAN PACIFIQUE EQUATORIAL OUEST.....	I35
I. Le cycle du fer dans les régions sources	I45
I.1. Résumé de l'article :.....	I45
I.2. Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives (Labatut et al., Global Biogeochemical Cycles, submitted)	I46
I.3. Les flux de fer le long de la Papouasie Nouvelle-Guinée – Modèle en boîte utilisant les isotopes	I68
II. le cycle du fer dans l'océan ouvert.....	I73
II.1. Résumé.....	I73
II.2. Iron isotopic compositions of sea water and marine aerosols in the equatorial Pacific Ocean (in preparation).....	I73
 CHAPITRE V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	 219
I. Conclusion	221
II. Perspectives	225
 BIBLIOGRAPHIE	 229
 ANNEXES.....	 255
Annexe 1. Les Protocoles de Lavage.....	257
Annexe 2. Le capteur d'oxygène	259
Annexe 3. High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS.....	261
Annexe 4. Le protocole de preconcentration du fer.	271
Annexe 5. Protocole de lessivage des particules en suspension pour l'analyse du fer.....	279
Annexe 6. Manuel d'utilisation de l'ICP-MS Haute Resolution Element XR (Thermo-Fisher)	281
Annexe 7.A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC).....	291
Annexe 8. Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic.....	311
Annexe 9. Modification du protocole de Purification.....	335
Annexe 10. Notice d'utilisation du MC-ICPMS NEPTUNE	343

Liste des acronymes utilisés

Table I.I. *Acronymes des noms de courants, suivis de leur signification anglaise puis de leur traduction en français.*

Acronyme	Nom en anglais	Nom en français
EAC	East Australian Current	Courant Australien Est
EUC	Equatorial Undercurrent	Sous-Courant Equatorial
EIC	Equatorial Intermediate Current	Courant Equatorial Intermédiaire
L-EIC	Lower Equatorial Intermediate Current	Courant Equatorial Intermédiaire Inférieur
MC	Mindanao Current	Courant de Mindanao
NBCU	New Britain Coastal Undercurrent	Sous-Courant Côtier de Nouvelle-Bretagne
NEC	North Equatorial Current	Courant Equatorial Nord
NECC	North Equatorial Counter Current	Contre-Courant Equatorial Nord
NGCC	New Guinea Coastal Current	Courant Côtier de Nouvelle-Guinée
NGCU	New Guinea Coastal Undercurrent	Sous-Courant Côtier de Nouvelle-Guinée
NICU	New Ireland Coastal Undercurrent	Sous-Courant Côtier de Nouvelle-Irlande
NICC	North Intermediate Countercurrent	Contre-Courant Intermédiaire Nord
NQC	North Queensland Current	Courant du Nord Queensland
NSCC	North Subsurface Countercurrent	Contre-Courant Equatorial Nord
SEC	South Equatorial Current	Courant Equatorial Sud
SECC	South Equatorial Countercurrent	Contre-Courant Equatorial Sud
SICC	South Intermediate Countercurrent	Contre-Courant Intermédiaire Sud
SSCC	South Subsurface Countercurrent	Sous-Courant Equatorial Sud

Table I.2. *Acronymes des masses d'eau, suivis de leur signification anglaise puis de leur traduction en français.*

Acronyme	Nom en Anglais	Nom en français
AAIW	Antarctic Intermediate Water	Eau Antarctique Intermédiaire
CW	Central Waters	Eaux Centrales
ENPCW	Eastern North Pacific Central Water	Eau Centrale du Pacifique Nord-Est
ESPCW	Eastern South Pacific Central Water	Eau Centrale du Pacifique Sud-Est
EW	Equatorial Waters	Eaux Equatoriales
IW	Intermediate Waters	Eaux Intermédiaires
NPCW	North Pacific Central Water	Eau Centrale du Pacifique Nord
NPEW	North Pacific Equatorial Water	Eau Equatoriale du Pacifique Nord
NPIW	North Pacific Intermediate Water	Eau Intermédiaire du Pacifique Nord
NPTW	North Pacific Tropical Water	Eau Tropicale du Pacifique Nord
SAMW	SubAntarctic Mode Water	Eau Modale Sub-Antarctique
SPEW	South Pacific Equatorial Water	Eau Equatoriale du Pacifique Sud
SPTW	South Pacific Tropical Water	Eau Tropicale du Pacifique sud
TW	Tropical Waters	Eaux Tropicales
WNPCW	Western North Pacific Central Water	Eau Centrale du Pacifique Nord-Ouest
WSPCW	Western South Pacific Central Water	Eau Centrale du Pacifique Sud-Ouest

Table I.3. *Autre acronymes utilisés dans le manuscrit.*

Acronyme	Nom en Anglais	Nom en français
ADCP	Acoustic Doppler Current Profiler	Profileur de Courant à effet Doppler
IC	Isotopic Composition	Composition Isotopique
CTD	Conductivity-Temperature-Depth	Conductivité-Température-Profondeur
DFe	Dissolved Iron	Fer Dissous
ENSO	El Niño Southern Oscillation	Oscillation du Sud El Niño
Fe	Iron	Fer
ICPMS	Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometer	Spectromètre de masse à torche plasma
MC-ICPMS	Multi-collector ICPMS	ICPMS à multi-collection
ITCZ	Inter-Tropical Convergence Zone	Zone de Convergence Intertropicale
NB	New-Bretain	Nouvelle-Bretagne
Nd	Neodymium	Néodyme
NI	New-Ireland	Nouvelle-Irlande
PFe	Particulate Iron	Fer Particulaire
PNG	Papua New-Guinea	Papouasie Nouvelle-Guinée

Liste des unités utilisées

Les unités de mesures utilisées dans ce manuscrit sont généralement ceux du système international (SI), alors que d'autre non, et sont répertoriés ci-dessous :

Table I.4. *Table des unités hors système SI utilisées*

Unité	Signification	en unité SI
ppm	partie par million	10^{-6} g.g^{-1}
ppb	partie par milliard (billion)	10^{-9} g.g^{-1}
ppt	partie par trillion	$10^{-12} \text{ g.g}^{-1}$
nM	nano-molaire	nmol/L
Sv	Sverdrup (débit)	$10^6 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$

Liste des figures

CHAPITRE I : INTRODUCTION

Figure I-1. Schéma synthétique des échanges de CO ₂ atmosphérique avec l'océan.....	26
Figure I-2. Régions HNLC.....	27
Figure I-3. Schéma du Cycle de l'azote et des besoins métalliques principaux pour l'acquisition et l'assimilation de carbone, d'azote et de phosphate par le phytoplancton marin.....	28
Figure I-4. Caricature de la conférence où John Martin a exprimé sa célèbre phrase « Donnez-moi un demi tanker de fer et je vous donnerai un âge glaciaire »	28
Figure II-1. Microphotographie des minéraux de fer	35
Figure II-2. Spéciation physique du fer.....	36
Figure II-3. Profile vertical des concentrations en fer dissous dans l'océan.....	37
Figure II-4. Carte des flux de poussières.....	41
Figure II-5. Flux moyen annuel d des poussières cosmiques	42
Figure II-6. Apports de fer dissous intégrés sur l'ensemble de la colonne d'eau (Moore and Braucher, 2008b).....	43
Figure II-7. Représentation schématique du cycle du fer dans les sédiments et à l'interface avec la colonne d'eau lié à la diagénèse.....	44
Figure II-8. Distribution des concentrations d'oxygène (ml/L) au fond des océans.	45
Figure II-9. Décharges sédimentaires.....	47
Figure II-10. Coupe schématique de la zone côtière montrant les forces à l'origine du processus de transfert d'eau souterraine en zone côtière (SGD).....	48
Figure II-11. Estimation des flux hydrothermaux de fer dissous	49
Figure II-12. Caricature de l'impact de la fonte d'un glacier sur la production primaire	50
Figure II-13. Cycle simplifié des éléments nutritifs dans la colonne d'eau.....	51
Figure II-14. Schéma du modèle d'acquisition du fer (Sarhou, 2009).....	53
Figure II-15. Intervention de la photoréduction dans la spéciation physico-chimique du fer dans l'eau de mer	54
Figure II-16. Interactions et transformations entre le fer soluble, colloïdal et particulaire dans les eaux de surface.....	56
Figure II-17. Schéma synthétisant les différentes formes physico-chimiques du fer ainsi que les processus permettant le transfert d'une fraction à une autre.....	56
Figure II-18. Schéma simplifié du cycle biogéochimique du fer.....	60

Figure III-1. Abondances relatives des isotopes stables du fer présents sur Terre, exprimées en pourcentage.....	61
Figure III-2. Effet de la réversibilité sur les fractionnements isotopiques entre un réactif A et un réactif B.....	64
Figure III-3. Comparaison entre les fractionnements isotopiques produits dans un système fermé à l'équilibre et pendant la distillation de Rayleigh.....	67
Figure III-4. Représentation graphique des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ en fonction des $\delta^{56}\text{Fe}$ pour les roches ignées (modifiée de Beard et al., 2003b).....	68
Figure III-5. Compositions isotopiques $\delta^{56}\text{Fe}$ du fer dissous et du fer particulaire de l'estuaire de la Rivière Nord.....	74
Figure III-6. Schéma synthétisant les gammes de variation des compositions isotopiques des sources.....	77
Figure III-7. Schéma illustrant la composition isotopique du fer dans les sources et dans l'eau de mer.....	79
Figure IV-1. Carte des transects des campagnes océanographiques prévues par le programme GEOTRACES.....	81

CHAPITRE 2 : LA REGION D'ETUDE

Figure I-1. Concentrations de fer non filtré le long de l'équateur (Slemons et al., 2010).....	85
Figure II-1. Topographie de l'océan Pacifique.....	87
Figure II-2. Carte du Pacifique Equatorial Ouest.....	88
Figure II-3. Carte des monts hydrothermaux actifs le Pacifique Equatorial Ouest.....	89
Figure III-1. Schéma de la circulation de surface de l'océan Pacifique.....	91
Figure III-2. Schéma généralisé de Munk.....	92
Figure III-3. Schéma d'une section méridienne des pentes de la surface et de la thermocline dans la zone équatoriale.....	93
Figure III-4. Schéma de la structure du système des courants équatoriaux.....	93
Figure III-5. Profils de la composante zonale du courant à l'équateur vers 165°E.....	96
Figure III-6. Image satellite de la température de surface de l'océan Pacifique Equatorial.....	97
Figure III-7. Circulation équatoriale à l'ouest de l'océan Pacifique.....	98
Figure IV-1. Diagrammes θ -S de stations situées dans les deux régions où le maximum de salinité subtropical est en surface.....	101
Figure IV-2. Distribution des différentes eaux de la thermocline dans l'océan Pacifique.....	102
Figure IV-3. Les eaux intermédiaires dans l'océan Pacifique.....	104
Figure V-1. Micrographies de diazotrophes.....	108

CHAPITRE 3 : LES METHODES

Figure I-I. Conditions de propreté en salle blanche.....	112
Figure II-I. Campagne EUCFe.....	113
Figure II-2. Bouteilles Go-Flo sur la rosette propre avant déploiement.....	113
Figure II-3. Le laboratoire « bulle » durant la campagne EUCFe.....	114
Figure II-4. La filtration.....	114
Figure III-I. Principe de fonctionnement d'un MC-IPMS.....	115
Figure III-2. Photos MC-ICPMS.. ..	116
Figure III-3. Préconcentration à bord.....	119
Figure IV-I. Carte de prélèvement des aérosols.	122
Figure IV-2. Carte des échantillons de sédiments, eau de rivière et eau côtière.....	123
Figure IV-3. La Sepik.....	124
Figure IV-4. Image satellite du volcan Rabaul.	125
Figure V-I. Réplicas.	134

CHAPITRE 4 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Article 2 : *Iron isotopic compositions of sea water and marine aerosols in the equatorial Pacific Ocean*

Figure 1. Equatorial circulation (currents) of the Western Pacific Ocean	179
Figure 2. Sampling locations of stations away from coastal areas during the EUCFe Cruise	180
Figure 3. Maps of the aerosol sampling.....	182
Figure 4. Profiles of concentrations and isotopic composition of dissolved and particulate Fe	191
Figure 5. Representative Air Mass Back trajectories.....	198
Figure 6. Concentration and signature of Fe in chlorophyll maximum.....	199
Figure 7. Dissolved Fe isotopic composition as a function of oxygen and AOU.....	204
Figure 8. Sections of isotopic composition	205
Figure 9. Concentration and signature of Particulate and dissolved Fe in the SPTW	206
Figure 10. Concentration and signature of Particulate and dissolved Fe in the CW	209

Liste des tableaux

Table I.1. Acronymes des noms de courants, suivis de leur signification anglaise puis de leur traduction en français.....	11
Table I.2. Acronymes des masses d'eau, suivis de leur signification anglaise puis de leur traduction en français.....	12
Table I.3. Autre acronymes utilisés dans le manuscrit.	12
Table I.4. Table des unités hors système SI utilisées.....	13

CHAPITRE I : INTRODUCTION

Table II.1. Spéciation du Fe(II) et de Fe(III) inorganique dans l'eau de mer à pH 8 (d'après De Baar and De Jong, 2001).....	32
Table II.2. Minéraux du fer qui peuvent être impliqués dans le cycle biogéochimique du fer.....	34
Table II.3. Table de données de temps de résidence trouvées dans la littérature, pour le fer total, le fer particulaire et pour le fer dissous.....	59
Table III.1. Données de compositions isotopiques de fer disponibles dans la littérature pour des échantillons d'aérosols.	70
Table III.2. Données de compositions isotopiques de fer disponibles dans la littérature pour des échantillons de sédiments, d'eaux interstitielles situées à proximité de la surface des sédiments, et d'échantillons d'eau de mer prélevés à proximité de la surface des sédiments.....	72
Table III.3. Extrait des données de compositions isotopiques du fer mesuré dans diverses rivières, dans sa forme dissoute, particulaire et totale.....	73
Table III.4. Données des compositions isotopiques du fer total, dissous et particulaire dans les fluides hydrothermaux.	75
Table III.5. Compositions isotopiques du fer dissous et particulaire dans l'eau de mer côtière et dans l'océan ouvert. En gris, sont représentées les données pas encore publiées.....	78

CHAPITRE 2 : LA REGION D'ETUDE

Table IV.1. Acronymes et significations des masses d'eau suivi de leurs caractéristiques : origine, température, densité, concentration en oxygène et salinité. Les courants dans lesquels elles circulent sont spécifiés.....	105
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

CHAPITRE 3 : METHODES

Table V.1. Les blancs de manipes.....	131
----------------------------------------------	-----

CHAPITRE 4 : LES RÉSULTATS

Article 1 : Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives

Table 1. Acronyms of water masses present in the study area, with their characteristics: origin, potential temperature, density, oxygen concentration and Salinity 149 (5)

Table 2. Locations, depths, hydrological properties, isotopic composition and concentration of dissolved and particulate Fe..... 150 (6)

Table 3. Locations, depths, sampling sate and associated cruise, Fe concentration and isotopic composition of Fe in oceanic dusts, in the Sepik River, in sediments and in coastal seawater influenced by runoff at the foot of the Rabaul Volcano..... 156 (11)

Article 2 : Iron isotopic compositions of sea water and marine aerosols in the equatorial Pacific Ocean

Table 1. Locations, depths, hydrological properties, isotopic composition and concentration of dissolved and particulate Fe..... 184

Table 2. Locations, Sampling Date, concentration and Isotopic composition of Fe in Dust samples..... 192

Chapitre I. INTRODUCTION

I. Contexte général.....	25
II. Le Cycle Biogéochimique du Fer, Etat de l'Art.....	31
II.1. Le fer sous toutes ses formes !.....	31
II.1.1. La spéciation chimique	31
II.1.2. La spéciation physique du fer.....	36
II.2. Les sources externes de Fer à l'océan :	41
II.2.1. Les poussières atmosphériques ou aérosols:.....	41
II.2.2. Les sédiments.....	43
II.2.3. Les rivières.....	46
II.2.4. Les rejets sous-marins d'eau souterraine.....	48
II.2.5. L'hydrothermalisme sous-marin.....	49
II.2.6. La fonte des glaces.....	50
II.3. Cycle interne du fer dans l'océan:	51
II.3.1. Les processus biologiques.....	51
II.3.2. Les transformations physico-chimiques	54
II.4. Temps de résidence du Fer :	57
II.4.1. Temps de résidence au sein de l'océan global :	57
II.4.2. Temps de résidence du fer dans les différents bassins océaniques :.....	58
II.5. Le cycle biogéochimique du fer dans l'océan : synthèse.....	60

III. Isotopes du Fer dans l’océan	61
III.1. Les isotopes du fer : Définition.....	61
III.2. Principes de fractionnement des isotopes stables du fer	63
III.2.1. Les fractionnements cinétiques	63
III.2.2. Les fractionnements thermodynamiques ou fractionnements à l'équilibre	64
III.2.3. Evolution de la signature isotopique durant une réaction chimique	65
III.3. Composition isotopique des sources de fer à l’océan	68
III.3.1. Composition isotopique du Fer dans la croûte continentale :	68
III.3.2. Composition isotopique du Fer dans les poussières atmosphériques :	69
III.3.3. Composition isotopique du Fer dans les sédiments :	71
III.3.4. Composition isotopique du Fer dans les rivières :	73
III.3.5. Composition isotopique du Fer dans les fluides hydrothermaux :	75
III.3.6. Composition isotopique du Fer dans les eaux souterraines :	76
III.3.7. Composition isotopique du Fer dans la glace :	76
III.3.8. Synthèse des compositions isotopiques des sources :	77
III.4. Les compositions isotopiques du fer dans l’eau de mer	78
III.5. Les fractionnements isotopiques au sein de la colonne d’eau.....	80
IV. Objectifs de ma thèse	81

Pendant ma thèse je me suis intéressée au cycle du fer dans l’océan, un microélément essentiel à la croissance phytoplanctonique. Afin de mieux comprendre ce cycle encore mal contraint, je me suis intéressée en particulier à ses isotopes qui ont le potentiel de fournir des informations sur ses sources et sur les processus par lesquels il va être apporté à la colonne d’eau, des informations sur les échanges entre les phases dissoutes et particulaires du fer, mais aussi des informations sur les diverses transformations que cet élément pourra subir au cours de son transport dans la colonne d’eau. L’objectif de ma thèse est de décrypter ces informations, à partir de la mesure des isotopes du fer dans sa phase dissoute et dans sa phase particulaire dans le Pacifique Equatorial Ouest.

I. CONTEXTE GENERAL

Voilà déjà une trentaine d’années que les scientifiques ont pris conscience que l’augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l’atmosphère, dues aux émissions anthropiques, mène à un réchauffement global de notre planète [*Hansen and Lebedeff, 1987*]. Les conséquences de ce réchauffement prédites par le dernier rapport du GIEC¹ [*Alexander et al., 2013; Field et al., 2014*] sont alarmantes, notamment en ce qui concerne la montée du niveau de la mer et le déplacement associé des populations vivant sur les côtes et sur certaines îles, l’amplification des événements extrêmes tels que les sécheresses et les inondations, l’acidification des océans, la fonte des glaciers, la disparition de nombreuses espèces... Cependant ces prévisions restent imprécises compte tenu de l’importance des incertitudes sur l’amplitude de ces phénomènes. Pour les affiner, outre le besoin de calculateurs toujours plus puissants (pour permettre une modélisation numérique du climat plus précise), il est également nécessaire d’affiner nos connaissances sur le système complexe qu’est la machine climatique.

Notre climat est contrôlé par le bilan radiatif de notre planète Terre. En premier lieu, ce bilan est contrôlé par le rayonnement solaire incident qui varie au cours du temps via les cycles de Milankovitch (responsables de la succession de périodes interglaciaires et interglaciaires tous les 150 000 ans) et via les variations d’activités solaires (cycles de 11 et 90 ans). En second lieu, ce bilan radiatif est contrôlé par la capacité de notre planète à réémettre vers l’espace le rayonnement solaire reçu sous forme de rayonnement infra-rouge. Ce flux radiatif est contrôlé par l’albédo des surfaces terrestres et par la capacité de l’atmosphère terrestre à retenir ces rayonnements infra-rouges ou à les laisser s’échapper vers l’espace, c’est-à-dire l’effet de serre. L’intensité de cet effet de serre dépend de la concentration atmosphérique d’éléments chimiques appelés Gaz à effet de serre, tels que la vapeur d’eau, le dioxyde de carbone, le méthane, ... Comprendre le cycle de ces éléments est alors essentiel pour comprendre l’impact de ces éléments sur le climat.

Ces éléments sont généralement répartis dans 3 grands réservoirs de la surface terrestre: le réservoir continental, le réservoir atmosphérique et le réservoir océanique, qui interagissent via des flux d’échanges entre leurs interfaces respectives. Ainsi par exemple, le dioxyde de carbone va être transféré de l’atmosphère vers l’océan (et vice versa) grâce à la pompe physique et la pompe biologique du carbone (Figure I-1).

¹ GIEC est un acronyme désignant le Groupe d’experts Intergouvernemental sur l’Evolution du Climat ; en anglais, ce groupe est connu sous l’acronyme IPCC = Intergovernmental Panel on Climate Change

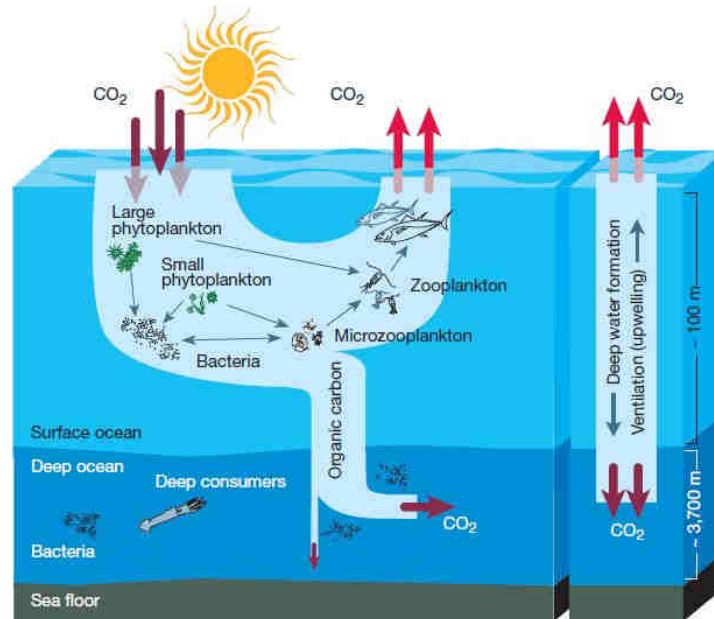
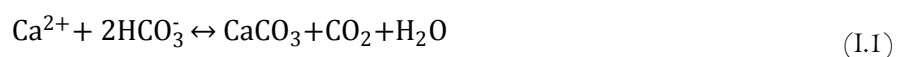


Figure I-I. Schéma synthétique des échanges de CO₂ atmosphérique avec l'océan via la pompe physique et la pompe biologique de CO₂ [Chisholm, 2000]

La pompe physique ou thermodynamique de CO₂ est engendrée par les différences de pression partielle de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère. Dans l'atmosphère celle-ci est à peu près homogène sur tout le globe. Dans l'eau, la solubilité du CO₂ est inversement proportionnelle à la température. Or la pression partielle d'un gaz dans l'eau correspond à la concentration de ce gaz dans sa forme dissoute divisée par la solubilité de ce gaz. Ainsi dans les eaux froides, où la solubilité est forte, la pression partielle sera plutôt faible et inversement dans les eaux chaudes. Les pressions partielles entre l'océan et l'atmosphère tendent à s'équilibrer. Ainsi dans les eaux polaires, elle est plus faible que la pression atmosphérique, ce qui engendre un pompage du CO₂ atmosphérique par l'océan. A l'équateur, c'est l'inverse et du CO₂ est dégagé des eaux chaudes vers l'atmosphère. Cette pompe représente 90% du flux de carbone exporté vers l'océan profond.

La pompe biologique quant à elle se divise entre la pompe organique et la pompe des carbonates. La pompe organique du CO₂ correspond au carbone photosynthétisé dans les eaux de surface qui n'a pas été reminéralisé par les bactéries lors de la chute de la matière organique dans la colonne d'eau. En d'autres termes elle correspond au carbone organique exporté de la surface vers l'océan profond et enfoui dans les sédiments. La pompe des carbonates est due à certains organismes marins (coccolithophoridés, coraux...) qui utilisent le carbonate de calcium (CaCO₃) pour synthétiser leur squelette ou coquille. Le CaCO₃ provient de la réaction des ions calcium et ions bicarbonates présents dans l'eau de mer (équation I.1). Cette réaction libère du dioxyde de carbone et vient contrebalancer la pompe organique.



Par le biais de la photosynthèse, la production primaire¹ joue alors un rôle clé dans la pompe biologique et donc dans le cycle biogéochimique du carbone.

¹ La production primaire désigne l'ensemble de la matière organique photosynthétisée dans les eaux de surface.

Pour réaliser sa photosynthèse et croître, le phytoplancton a besoin d'un certain nombre d'éléments nutritifs. Certains d'entre eux, à cause de leurs concentrations importantes dans l'eau de mer, sont toujours biodisponibles pour le phytoplancton (carbone, hydrogène, oxygène, soufre, potassium, calcium...). En pratique, lorsqu'on parle d'éléments nutritifs en océanographie, on ne parle pas de ces derniers mais de trois éléments nutritifs appelés macronutriments : l'azote, le phosphore et le silicium. Les concentrations de ces macronutriments sont assez importantes dans l'océan (de l'ordre de 1 à 100 $\mu\text{mol/kg}$). Cependant, dans les eaux de surface, ils sont généralement totalement consommés par les organismes autotrophes et ils limitent ainsi la production primaire (Figure I-2).

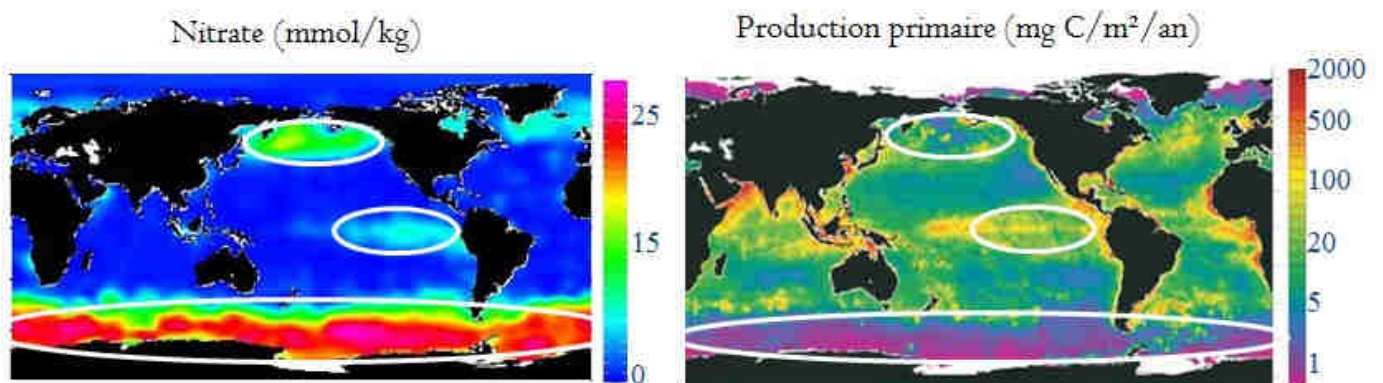


Figure I-2. Distribution des concentrations de surface des nitrates (à gauche) en mmol/kg , et distribution de la production primaire dans les eaux de surfaces (à droite) en $\text{mg(C)}/\text{m}^2/\text{an}$. Les trois zones HNLC sont représentées par des ellipses blanches (<http://earthobservatory.nasa.gov/GlobalMaps/>).

En plus de ces macronutriments indispensables au développement des êtres autotrophes, d'autres éléments, des métaux, sont nécessaires pour leur croissance. Ces éléments dits micronutritifs, tels que le fer, le cobalt, le cuivre, le molybdène, le zinc et le cadmium, sont généralement moins abondants que les macronutriments (concentrations inférieures ou de l'ordre du nmol/L). Ces éléments essentiels au phytoplancton et aux bactéries sont des cofacteurs d'enzymes, c'est-à-dire qu'ils permettent de faire fonctionner l'enzyme et donc le métabolisme des cellules. Ils ont également un rôle structural dans les protéines. Les rôles joués par ces éléments sont représentés sur la Figure I-3. Par exemple, le fer est utilisé dans de nombreux composés intermédiaires permettant le transfert d'électron aussi bien dans les processus de respiration que de photosynthèse. Il entre également dans la synthèse de la chlorophylle et joue notamment un rôle essentiel dans la fixation d'azote (ainsi la cyanobactérie *Trichodesmium*, pour la fixation d'azote N_2 , a besoin de cinq fois plus de fer par carbone qu'un phytoplancton qui ne peut fixer que l'ion ammonium NH_4^+).

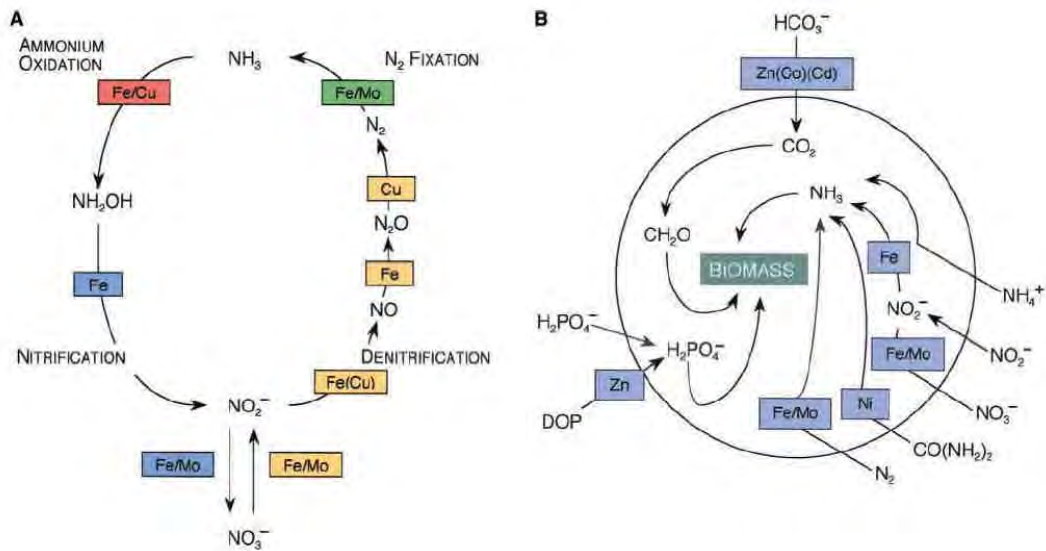


Figure I-3. a) Schéma du Cycle de l'azote, illustrant les cofacteurs métalliques dans chaque étape de catalyse. Le code couleur identifie les éléments chimiques impliqués dans la fixation d'azote (Vert), la dénitrification (jaune), dans la nitrification (bleue), dans l'oxydation de l'ammoniac (NH_3) (rouge). Tous les métaux qui sont montrés ici (sauf Mo, qui a une concentration de $0.1 \mu\text{M}$) sont épuisés dans les eaux de surface. **b)** Schéma des besoins métalliques principaux pour l'acquisition et l'assimilation de carbone, d'azote et de phosphate par le phytoplancton marin [Morel and Price, 2003]

Sur la Figure I-2, on remarque qu'il existe trois grandes régions (l'océan Austral, le Pacifique équatorial Est, et la Pacifique Nord) où la production primaire n'a pas consommé l'intégralité des macronutriments, tels que les nitrates qui y sont abondants. Elle pourrait donc y être plus importante. Ces régions, appelées HNLC pour *High Nutrient Low Chlorophyll*, témoignent qu'ici quelque chose vient limiter le développement des producteurs primaires. L'« hypothèse du fer » fut proposée à la fin des années 1980 par John Martin et al. [Martin and Fitzwater, 1988; Martin, 1990]. Ces auteurs proposèrent que l'accroissement de la production primaire marine durant le dernier maximum glaciaire, observée via le dépôt de barytine dans l'océan Austral, serait lié à des apports de fer éoliens cinquante fois plus importants à cette époque. Une intensification de la production primaire aurait impliqué une intensification du pompage biologique du dioxyde de carbone atmosphérique. Ceci se traduirait par une diminution de l'effet de Serre, qui implique à son tour une baisse des températures. C'est de cette hypothèse que découle le rôle potentiellement majeur du cycle océanique du fer sur le contrôle du climat (Figure I-4).



Figure I-4. Caricature de la conférence où John Martin a exprimé sa célèbre phrase « Donnez-moi un demi tanker de fer et je vous donnerai un âge glaciaire » [Raiswell and Canfield, 2012]

Bien que fortement critiquée à ses débuts, cette hypothèse a donné lieu à de nombreuses expériences de fertilisation artificielle de l'océan [Boyd *et al.*, 2007] afin de la tester. Cependant, les résultats de ces expériences n'ont pas systématiquement montré un impact significatif des apports de fer sur la production exportée¹. Ils suggèrent qu'une augmentation de fer éolien à l'océan Austral ne pourrait expliquer que la moitié de la baisse des concentrations de CO₂ observées durant le dernier maximum glaciaire [Watson *et al.*, 2000; Martínez-García *et al.*, 2014]. Néanmoins, l'importance des cycles des micronutritifs, et en particulier du fer, sur la dynamique de la production primaire reste indéniable. Ainsi depuis une dizaine d'années le fer est inclus dans les modèles biogéochimiques comme étant un élément limitant la production primaire dans 30 à 50% de l'océan mondial [Archer and Johnson, 2000; Moore *et al.*, 2002; Aumont and Bopp, 2006; Moore and Braucher, 2008b].

Cependant, en dépit de ces nombreuses études, de nombreuses incertitudes persistent sur le cycle biogéochimique du Fe. Elles concernent en particulier les flux entre les différentes espèces de fer dans la colonne d'eau. Ses distributions spatiales, ses sources, ses puits et son transport dans les océans sont également mal connus et restent encore sujets de controverses. Dans l'optique de mieux contraindre la pompe biologique du carbone, l'objectif premier de cette thèse est d'améliorer la compréhension du cycle océanique du fer.

¹ La production exportée est la partie de la production primaire qui est exportée en profondeur sous la couche euphotique (= couche éclairée)

II. LE CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU FER, ETAT DE L'ART.

Comme évoqué précédemment, le cycle océanique du fer est encore mal contraint. En plus de cela, il s'avère que ce cycle est très complexe ! Pour comprendre ce qu'on sait actuellement de son cycle biogéochimique, dans cette partie nous allons d'abord faire une synthèse bibliographique de la spéciation du fer dans l'eau de mer, c'est-à-dire sous quelles formes le trouve-t-on ? Ensuite nous aborderons les nombreuses sources potentielles de fer à l'océan, puis nous verrons les diverses transformations que peut subir cet élément micronutritif dans la colonne d'eau. Enfin, avant que celui-ci ne soit retiré de la colonne d'eau via les particules qui chutent dans le sédiment, nous verrons combien de temps celui-ci réside dans l'océan.

II.I. Le fer sous toutes ses formes !

La spéciation d'un élément chimique correspond à sa répartition entre les différentes espèces physico-chimiques. Autrement dit, définir la spéciation du fer dans l'océan revient à identifier les différentes formes physico-chimiques présentes dans l'eau de mer. La spéciation du fer se distingue alors en deux catégories : la spéciation chimique et la spéciation physique.

II.I.I. La spéciation chimique

La spéciation chimique définit les différentes formes chimiques sous lesquelles existe le fer. Cette spéciation va dépendre des processus d'oxydo-réductions auxquels est sensible le fer, et du fait que le fer soit ou non complexé à des ligands organiques.

i) La Spéciation inorganique ou Redox

Cette spéciation prend en compte le degré d'oxydation du fer dans l'océan. Celui-ci peut revêtir deux états d'oxydation : le Fe(II) et le Fe(III). L'océan actuel constitue un milieu oxydant, à l'exception de quelques environnements spécifiques dans lesquels l'oxygène a presque totalement été consommé.

Dans cet océan oxique¹, la forme thermodynamiquement la plus stable est le fer oxydé, Fe(III) ou Fe³⁺. Cependant, le Fe(III) inorganique est très peu soluble, donc très peu abondant à l'état soluble dans l'eau de mer [*Liu and Millero, 2002*]. En effet, il précipite rapidement pour former des oxydes et des hydroxydes de fer, l'hydroxyde de Fe(III) ou Fe(OH)₃, étant l'espèce inorganique la plus abondante. De plus, comme le fer est très réactif, il s'adsorbe facilement à la surface des particules et est activement assimilé par le phytoplancton, ce qui signifie qu'il est alors rapidement éliminé de la colonne d'eau par sédimentation. Les espèces inorganiques de Fe(III) les plus abondantes dans l'eau de mer à pH=8 sont exposées dans la Table II.I

La forme réduite du fer, Fe(II) ou Fe²⁺, est beaucoup plus soluble mais elle est rapidement oxydée par l'oxygène (O₂) ou le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), la vitesse de réaction étant de l'ordre de la minute [*Millero et al., 1987*]. Au final c'est le Fe(III) qui domine très largement le stock de fer au sein de l'océan. Les espèces inorganiques de Fe(II) les plus abondantes dans l'eau de mer à pH=8 sont exposées dans la Table II.I.

¹ Un environnement dit oxique est un environnement qui ne souffre pas de stress en oxygène.

Table II.I. Spéciation du Fe(II) et de Fe(III) inorganique dans l'eau de mer à pH 8 (d'après De Baar and De Jong, 2001)

Espèces Réduites	Pourcentage	Espèces oxydées	Pourcentage
Fe^{2+}	75.84%	Fe^{3+}	2.9.10-9%
FeHCO_3^+	0.54%	FeCl^{2+}	
FeCO_3	22.58%	FeCl^+	
$\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	0.05%	FeF^{2+}	
FeOH^+	0.99%	FeF_2^+	
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	0.00%	FeF_3	
		FeSO_4^+	
		FeOH^{2+}	
		$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	3.66%
		$\text{Fe}(\text{OH})_3$	91.81%
		$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	4.53%

ii) La spéciation organique

La spéciation redox ne peut pas être étudiée indépendamment de la spéciation organique puisque la quasi-totalité du fer dans l'eau de mer est présente sous forme de complexes organiques, que ce soit dans des environnements oligotrophes¹, ou en profondeur. Ainsi plus de 90% du fer serait complexé à des ligands organiques [*Rue and Bruland, 1995; Van Den Berg, 1995; Croot et al., 2001*].

Ces ligands organiques semblent toujours en excès par rapport au fer dissous [*Gerringa et al., 2008*]. On sait que 95 à 99 % de la complexation du fer est de nature organique [*Rue and Bruland, 1995; Van Den Berg, 1995*]. Leur présence aide à stabiliser le fer, notamment le fer(III), dans la colonne d'eau en formant des chélates² [*Kuma et al., 1996; Johnson et al., 1997*] qui constituent alors des formes non réactives de fer à la surface des océans [*Morel and Price, 2003*]. Ils limitent ainsi la précipitation du fer dissous (voir section I.II.1.2) et les pertes par scavenging³, et permettent ainsi de garder le Fe(III), pourtant peu soluble, en solution dans l'eau de mer. Ce phénomène permet alors d'accroître le temps de résidence du Fe dissous dans la colonne d'eau [*Boye et al., 2001*]. C'est pourquoi la distribution du fer dissous dans l'océan semble être étroitement liée à la présence de ces ligands. Outre la stabilisation du fer dans la phase dissoute, la complexation organique permet également de rendre le fer plus disponible pour certaines espèces phytoplanctoniques [*Kuma et al., 2000; Maldonado and Price, 2001; Achilles et al., 2003*].

¹ Un environnement oligotrophe est un environnement pauvre en nutriments, et donc où l'activité biologique est limitée.

² La chélation (prononcé kélassion, du grec khêlê : « pince ») est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand, dit chélatant, et un cation métallique, alors complexé, dit chélaté.

³ Le scavenging est un terme anglo-saxon désignant l'adsorption de métaux peu ou pas solubles sur les particules marines et leur élimination de la colonne d'eau par la chute de particules.

La nature, l'origine et les propriétés chimiques des ligands organiques s'associant avec le fer sont encore peu connues. Les ligands organiques sont fréquemment divisés en deux catégories définies opérationnellement : les L1 qui sont les ligands dits « forts » et les L2 qui sont les ligands dits « faibles ». Ces derniers sont généralement plus concentrés que les L1 [Bruland and Lohan, 2003]. Les ligands forts et faibles se distinguent par leur constantes de stabilité qui sont respectivement de $\sim 10^{23}$ et $\sim 10^{21}$. Ces composés représentent un mélange d'un grand nombre de molécules organiques aux constantes de stabilités proches mais probablement aux structures hétérogènes.

Les ligands complexant le fer seraient essentiellement produits par des micro-organismes marins [Rue and Bruland, 1995; Van Den Berg, 1995]. La plupart des ligands que l'on trouve dans l'eau de mer proviendraient de molécules chimiques telles que les sidérophores ou les porphyrines [Witter et al., 2000]. Les sidérophores constituent une stratégie d'acquisition du fer et sont synthétisés et sécrétés par des organismes procaryotes et eucaryotes (notamment par des bactéries hétérotrophes, des cyanobactéries et des champignons) en condition de stress en fer [Butler, 1998; Morel and Price, 2003]. Leur rôle est de chélater le fer dans l'eau de mer et de le rendre ainsi biodisponible pour les bactéries qui disposent de récepteurs spécifiques pour récupérer le complexe « sidérophore-fer ». Dans l'océan atlantique, les sidérophores seraient complexées avec entre 0.2 et 4.6% du réservoir de fer dissous [Mawji et al., 2008].

Ces ligands peuvent aussi provenir de la dégradation de la matière organique ou du broutage du phytoplancton par le zooplancton [Hutchins and Bruland, 1994; Rue and Bruland, 1995], ainsi que du recyclage de la matière organique présente dans les eaux interstitielles [Boye et al., 2003; Buck and Bruland, 2007; Gerringa et al., 2008]. Les lyses d'origine virale pourraient aussi jouer un rôle important dans le recyclage des complexes organiques de Fe [Poorvin et al., 2004; Mioni et al., 2005]. Les porphyrines constituent également de forts chélatants du fer [Witter et al., 2000]. Leur synthèse prend place chez tous les organismes [Granick, 1951]. Par exemple, associées au magnésium, elles forment la chlorophylle-a, associées au fer, elles forment l'hème¹.

Comme les processus d'oxydo-réduction, la complexation intervient sur l'ensemble de la spéciation du fer dans l'eau de mer. Les ligands organiques influencent l'état d'oxydation du fer, à la fois en stabilisant le Fe(II) ou en favorisant son oxydation [Welch et al., 2002], mais aussi en influençant la photo-réduction du Fe [Barbeau et al., 2001; Croot et al., 2001; Boye et al., 2003]. Certains ligands peuvent aussi favoriser la dissolution du Fe en espèces plus solubles [Croot and Johansson, 2000; Kraemer, 2004]. Malgré le fait que les ligands organiques stabilisent le Fe en phase dissoute, l'impact de cette complexation sur la biodisponibilité du Fe pour une espèce de phytoplancton donnée est toujours source de débat [Wu et al., 2001; Gledhill and Buck, 2012].

¹ L'hème est un cofacteur contenant un atome de fer servant à accueillir un gaz diatomique au centre d'un large anneau organique appelé porphyrine. L'hémoglobine et la myoglobine sont des exemples de protéines qui contiennent de l'hème

iii) Les espèces minérales du fer (la spéciation inorganique)

En absence de ligands organiques, la solubilité du Fe(III) inorganique est telle qu'elle ne permet pas l'existence de concentrations de Fe au-delà de 0,1 nM [Kuma *et al.*, 1996; Wu *et al.*, 2001; Liu and Millero, 2002]. Lorsque ces concentrations dépassent ce seuil, le fer précipite sous forme d'oxydes et d'hydroxydes de fer(III). Dans un premier temps ces espèces restent relativement labiles¹ mais, avec le temps, les hydroxydes de fer polymérisent, se déshydratent et cristallisent, ce qui diminue leur solubilité [Kuma *et al.*, 1996, 2000, p.200]. En milieu marin l'omniprésence des ligands organiques vient minimiser ce processus. Il n'y a que dans les zones soumises à un fort flux de Fe dissous (dans les régions côtières et dans les panaches hydrothermaux par exemple) que ce processus prend une place déterminante dans la spéciation du Fe et dans la dynamique des particules [Cowen *et al.*, 1986; Feely *et al.*, 1990]. Cependant, les colloïdes (voir section I.II.1.2) inorganiques de fer peuvent être physiquement associés à des colloïdes organiques [Wells *et al.*, 1995]. Le fer peut également être inclus dans des réseaux cristallins, tels que les aluminosilicates, les silicates et les hydroxydes de fer, ou adsorbé à la surface de particules lithogéniques².

Les formes minérales qui peuvent avoir des implications dans le cycle biogéochimique du fer sont décrites dans le Table II.2, et quatre de ces formes minérales sont présentées à titre d'exemple sur la Figure II-1.

Table II.2. Minéraux du fer qui peuvent être impliqués dans le cycle biogéochimique du fer.

Classe Minéralogique	Nom du minéral	Formule
(Oxyhydr)oxydes	Ferrihydrite	$(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
	Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$
	Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$
	Hématite	Fe_2O_3
	Magnetite	Fe_3O_4
(Oxy)hydroxyl-sulphate	Schwertmannite	$\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$
Sulphides	Pyrite	FeS_2
	Mackinawite	FeS
	Greigite	Fe_3S_4
Carbonates	Siderite	FeCO_3
Phosphates	Vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Silicates	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Illite	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$
	Smectite	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Chlorite	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mg})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

¹ On parle d'espèce labile par opposition à une espèce réfractaire. On utilise le terme labile lorsqu'une espèce chimique est amovible, non-fixée, facilement détachable voire instable. Son temps de résidence sera court.

² Une particule lithogénique est une particule qui vient directement de la croûte terrestre (de la lithosphère)

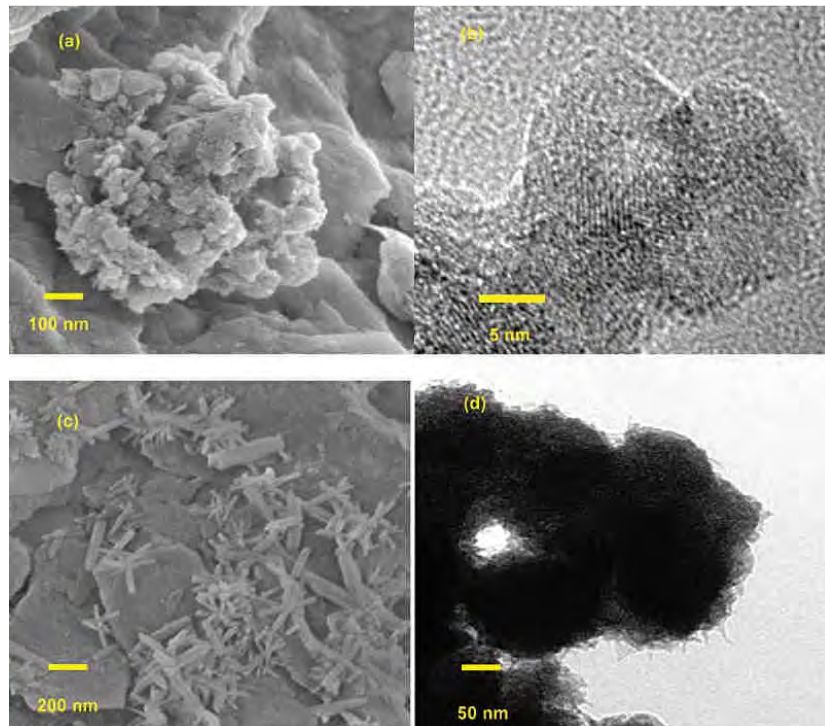


Figure II-I. Microphotographie de ferrihydrite **a)** au microscope à balayage électronique (MEB) et **b)** au microscope électronique en transmission, puis microphotographie au MEB de **c)** goethite et **d)** schwertmannite [Raiswell and Canfield, 2012]

II.1.2. La spéciation physique du fer

La spéciation physique repose sur des définitions conventionnelles qui différencient les différentes espèces du fer seulement en **fonction de leur taille**. Ainsi les espèces ayant un diamètre supérieur ou égal à 0.2-1 μm constituent les espèces particulaires. Les éléments de taille inférieure à celle des particules n'appartiennent pas nécessairement au dissous. En effet, il est possible de trouver le fer sous forme colloïdale (défini comme ayant un diamètre inférieur à 1 μm), sous forme de nanoparticules (diamètre inférieur à 0.1 μm) et sous forme d'espèces solubles (défini en général comme passant opérationnellement à travers un filtre de 0.02 μm). Ces espèces sont définies selon une échelle de taille, néanmoins ces différentes échelles peuvent se croiser (Figure II-2). Cependant, les techniques actuelles de filtration permettant de différencier ces différentes espèces s'avèrent difficiles et fastidieuses pour de grands volumes d'eau. En général, deux phases sont séparées à l'aide de filtre de porosité 0.2 ou 0.45 μm (Figure II-2). Bien que inexacte, on dit en général que le filtrat (ou fer filtrable) représente la phase dissoute, et ce qui est retenu par le filtre, la phase particulaire.

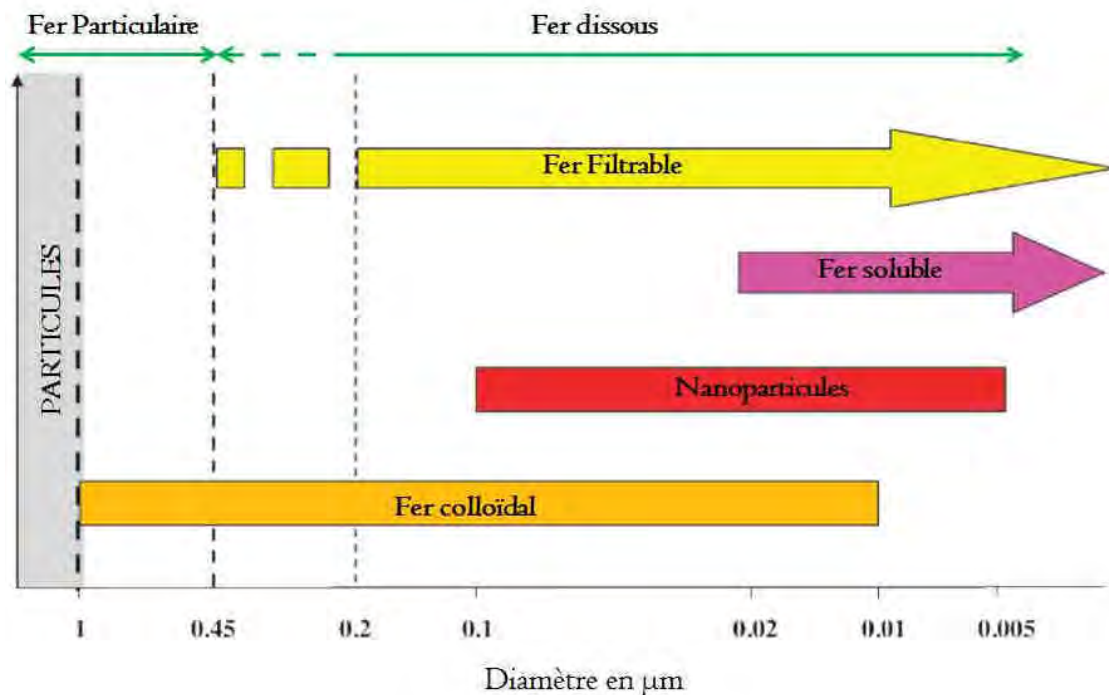


Figure II-2. Echelle de tailles pour les espèces de Fe particulaires, colloïdales, nano-particulaires et dissoutes, comparées avec le fer « techniquement filtrable ». Les doubles flèches vertes représentent les deux phases différenciées techniquement comme la phase dissoute (ce qui passe à travers le filtre) et la phase particulaire (ce qui est retenu par le filtre) (modifié de [Raiswell and Canfield, 2012]).

i) Le fer filtrable (*dissous*):

Le fer filtrable, bien que incorrectement appelé fer dissous dans l'eau de mer, est généralement défini comme étant la fraction inférieure à 0.2 ou 0.45 μm . Cette fraction est celle qui est la plus étudiée, car supposée assimilable par le phytoplancton. Les concentrations en fer dissous observées dans l'océan ouvert vont typiquement de 0.02 à 0.5nM dans les eaux de surface et de 0,3 à 1,4nM dans l'océan profond [Johnson *et al.*, 1997; de Baar and de Jong, 2001; Moore and Braucher, 2008b]. Les valeurs de fer dissous en milieu côtier peuvent être très élevées, entre 1 et 100nM et parfois jusqu'à plusieurs centaines de nano-moles par litre dans les estuaires et dans les rivières [De Baar and De Jong, 2001]. Les gammes de concentrations dans l'océan ouvert sont exposées dans la Figure II-3. L'océan présente généralement un profil de fer dissous de type « nutritif », où les concentrations sont très faibles en surface à cause de la consommation biologique, puis les concentrations augmentent avec la profondeur, à cause de la reminéralisation¹ du fer dissous par les organismes hétérotrophes. Bien que nombreuses, les mesures de fer dissous réalisées à ce jour sont encore inégalement réparties, notamment dans l'océan profond où les valeurs restent éparses [Moore and Braucher, 2008b].

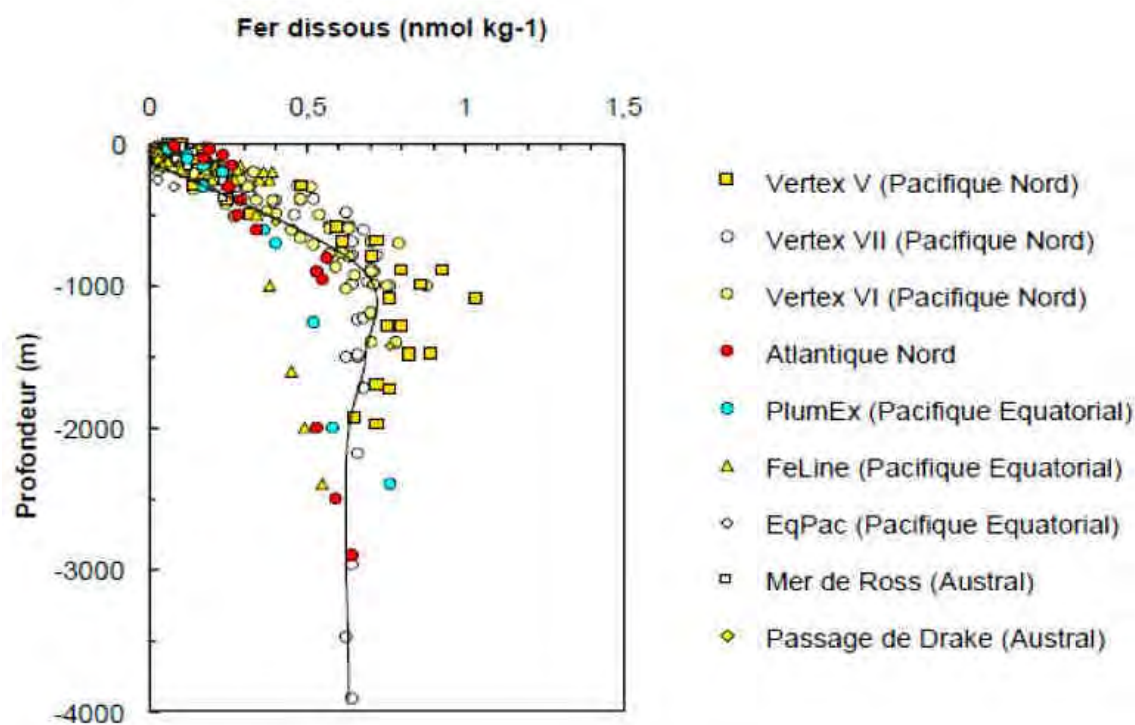


Figure II-3. Profil vertical des concentrations en fer dissous pour différents bassins océaniques [Johnson *et al.*, 1997].

Plus de 99% du Fe(III) dissous est lié à des ligands organiques [Gledhill and Van Den Berg, 1994; Rue and Bruland, 1995; Van Den Berg, 1995]. Cependant la fraction dissoute comprend des espèces solubles ainsi que des colloïdes et des nanoparticules (Figure II-2). De plus, une proportion importante du fer dissous ne serait ni aqueux ni complexé, mais sous forme de fer inorganique colloïdal ou nano-particulaire (par exemple des (oxyhydr)oxydes, [Wu and Luther, 1994, 1996]. Moins de la moitié du fer filtrable serait inférieur à 0.02 μm donc « soluble » et plus de la moitié (serait sous forme colloïdale et/ou nano-particulaire [Raiswell and Canfield, 2012].

¹ La reminéralisation est la transformation de la matière organique en sels minéraux. On pourrait également parler de respiration.

○ Le fer soluble

L'utilisation de filtres de **porosité plus petite (0.02 μm)** permet d'obtenir une plus grande proportion d'espèces solubles, cependant des colloïdes et des nanoparticules seront toujours présents (Figure II-2, [Raiswell and Canfield, 2012]). Ainsi dans cette fraction, on trouvera des formes libres Fe^{2+} et Fe^{3+} , certaines espèces inorganiques de Fe(II) et Fe(III) (principalement les espèces hydrolysées) ainsi que des espèces complexées avec des ligands organiques. Les concentrations observées de fer soluble varient entre 0.05 à 0.6 nM selon les régions [Nishioka et al., 2001; Wu et al., 2001; Bergquist et al., 2007]. Cette fraction soluble peut-être significative. En effet, elle constitue 5 à 35% du fer filtrable dans les eaux de surface de l'Atlantique [Cullen et al., 2006], et peut parfois être la fraction dominante dans les eaux de surface de l'océan Austral [Boye et al., 2010]. Cependant cette fraction diminue significativement avec la profondeur. De plus, les profils de fer soluble dans la colonne d'eau sont de type « nutritif », ce qui suggère que cette fraction est biodisponible pour le phytoplancton [Wu et al., 2001; Bergquist et al., 2007]. Cependant, certains organismes pourraient assimiler du fer sous forme colloïdale, mais cette assimilation serait moins rapide que celle du fer libre [Barbeau and Moffett, 1998; Nodwell and Price, 2001; Chen et al., 2003]

○ Les espèces colloïdales et nano-particulaires

La fraction colloïdale et nano-particulaire correspond à « des petites particules » appelées colloïdes et nanoparticules dont la taille est comprise entre **0.02 et 1 μm** . Un nombre limité d'études sur ces particules dans l'eau de mer de surface ont montré la présence d'agrégats nano-particulaires composés de sous-unités dont la taille est comprise entre 2 et 5 nm [Cullen et al., 2006; Boye et al., 2010; Hassler et al., 2011; Raiswell and Canfield, 2012]. Ces sous-unités peuvent être riches en oxydes et/ou oxyhydroxydes de fer tels que la ferrihydrite ou en matière organique.

Dans certaines régions océaniques la fraction colloïdale représente 65 à 90% du fer dissous dans les eaux de surfaces et entre 30 à 70% dans les couches plus profondes [Wells et al., 2000; Nishioka et al., 2001, 2003; Wu et al., 2001; Cullen et al., 2006; Bergquist et al., 2007; Chever, 2009]. Il semblerait que la fraction colloïdale soit celle qui connaisse les variations spatio-temporelles les plus importantes, notamment dans les zones de bloom¹ phytoplanctonique [Nishioka and Takeda, 2000; Nishioka et al., 2005; Bergquist et al., 2007; Ussher et al., 2010]. Certaines espèces de phytoplancton peuvent utiliser le fer colloïdal pour leur croissance bien que son assimilation soit moins efficace [Barbeau and Moffett, 1998; Nodwell and Price, 2001; Chen et al., 2003]. A titre d'exemple, certains organismes acquièrent le fer à partir de processus de dissolution et/ou de réduction de colloïdes organiques [Rich and Morel, 1990; Kuma and Matsunaga, 1995; Chen et al., 2003]. D'autres, tels que certains flagellés photosynthétiques, sont capables d'utiliser le fer en ingérant directement des colloïdes inorganiques [Nodwell and Price, 2001].

En restant en suspension, la présence de colloïdes organiques (souvent associée à des ligands organiques) augmente le temps de résidence du fer dans la couche de surface [Nodwell and Price, 2001]. Cependant dans certains contextes, les colloïdes en fortes concentrations ont tendance à s'agréger par floculation (dans les estuaires) ou par adsorption jusqu'à former des particules dont la vitesse de chute induit leur retrait de la couche de surface via leur chute dans la colonne d'eau, menant à une perte pour le phytoplancton en surface [Chen et al., 2003].

¹ Bloom est un terme anglo-saxon désignant une efflorescence ou floraison algale soudaine et rapide.

ii) **Le fer particulaire**

Les particules peuvent être divisées en deux catégories. Les plus petites (0,45 à 60 µm) forment les particules en suspension et leur transport dépend de la dynamique de la colonne d'eau. Leur vitesse de chute est estimée à quelques centaines de mètres par an [Stemmann *et al.*, 2004]. Les grosses particules (> 60 µm), moins abondantes, chutent rapidement (de l'ordre de 100 mètres par jour) et sont principalement biogéniques (pelotes fécales, neiges marines, macroplancton mort et tout autre débris organiques de grande taille) : elles constituent l'essentiel du flux vertical [Roy-Barman and Jeandel, 2011].

La grande majorité des études sur le cycle biogéochimique du fer s'est focalisée sur la fraction dissoute [Martin and Gordon, 1988; Johnson *et al.*, 1997; de Baar and de Jong, 2001; Moore and Braucher, 2008b]. Pourtant le réservoir de fer total est très souvent dominé par le fer particulaire [Gordon *et al.*, 1997; de Baar and de Jong, 2001; Chever *et al.*, 2010]. Les valeurs de fer particulaire reportées dans la littérature varient de moins de 0.02nM à environ 0.1 nM dans les régions HNLC à plus de 800nM en milieu côtier [Wu and Luther, 1996; Sarthou *et al.*, 1997; Gordon *et al.*, 1998; de Baar and de Jong, 2001; Croot *et al.*, 2004].

Le fer particulaire fait intervenir différents types de particules. Elles peuvent être :

- lithogéniques telles que des argiles, des aluminosilicates, des feldspaths, des oxydes et hydroxydes de fer
- biogéniques (cellules vivantes ou détritiques)
- formées au sein de la colonne d'eau par des processus chimiques (par exemple, par précipitation)
- ou le fer peut avoir été adsorbé sur des particules lithogéniques ou biogéniques

Il est possible de dissocier la fraction authigène $[Fe]_{\text{authigène}}$ de la fraction lithogène $[Fe]_{\text{lithogène}}$. Pour cela, une technique consiste à estimer cette dernière à partir de traceurs tels que l'aluminium, le thorium ou le titane, en partant de l'hypothèse que ces éléments très insolubles sont apportés uniquement par le matériel lithogénique, et que ce matériel lithogénique a la composition chimique de la croûte continentale moyenne. Ainsi on obtient les équations suivantes où $[PFe]$ et $[PAI]_{\text{eau de mer}}$ sont les concentrations du fer et de l'aluminium particulaire dans l'eau de mer, et $[Fe]$ et $[Al]_{\text{croûte continentale}}$ sont les concentrations moyennes du fer et de l'aluminium dans la croûte continentale [Turekian and Wedepohl, 1961; Taylor, 1964; Wedepohl, 1995] :

$$[PFe]_{\text{lithogène}} = [PAI]_{\text{eau de mer}} \times \frac{[Fe]_{\text{croûte continentale}}}{[Al]_{\text{croûte continentale}}} \quad (1.2)$$

$$[PFe]_{\text{authigène}} = [PFe]_{\text{eau de mer}} - [PFe]_{\text{lithogène}} \quad (1.3)$$

La plupart des apports de Fe à l'océan seraient sous formes de particules minérales d'origine éolienne et fluviale [*Duce and Tindale, 1991; de Baar and de Jong, 2001*]. Dans la fraction particulaire, on distingue la fraction labile et la fraction réfractaire. La fraction labile est celle qui est susceptible de se dissoudre et de devenir biodisponible. On l'évalue en laboratoire en lessivant partiellement la fraction particulaire avec par exemple un acide dilué (HCl 0.1 M) ; ou en déduisant la fraction dite « total dissolved Fe » (obtenue à partir d'un échantillon non filtré et acidifié à pH~2) de la fraction dissoute. Le reste constitue la fraction réfractaire qui constituerait 50 à 90% de la fraction particulaire [*De Baar and De Jong, 2001*].

Les formes cristallines les plus réfractaires telles que la goethite, la lepidocrocite ou l'hématite [*Wells et al., 1983*] ne semblent pas être biodisponibles [*Wells et al., 1983*]. Cependant, certains micro-organismes peuvent acquérir le fer particulaire. C'est le cas de certains flagellés capables de s'approvisionner en fer par ingestion de bactéries [*Maranger et al., 1998*]. Cependant, ce mode d'acquisition reste peu répandu.

II.2. Les sources externes de Fer à l'océan :

L'ajout de fer total dans la colonne d'eau se fait via l'apport de « fer nouveau » (c'est à dire via les sources externes de fer). Le fer dissous peut également être apporté par recyclage (« fer recyclé », c'est-à-dire le fer renouvelé via son cycle interne). Dans cette partie, seules les sources externes de fer sont présentées.

II.2.1. Les poussières atmosphériques ou aérosols:

L'atmosphère constitue une des sources principales de Fe à l'océan de surface. Pendant longtemps, elle a même été considérée comme la principale source de fer à l'océan [Duce and Tindale, 1991; Jickells et al., 2005].

Les dépôts atmosphériques les plus étudiés du point de vue de leur impact sur la biogéochimie marine sont les poussières. On appelle poussières la fraction des aérosols¹ de taille supérieure à 1 μm , qui sont mis en suspension dans l'atmosphère par le biais du vent. Les poussières atmosphériques sont préférentiellement produites dans les régions arides ou semi-arides (Sahara, péninsule arabique, Mongolie, Australie, sud de l'Afrique, Chili, Patagonie). Environ 1 700.10¹²g de poussières seraient mis en suspension par an, dont les 2/3 proviendraient d'Afrique du nord [Jickells et al., 2005].

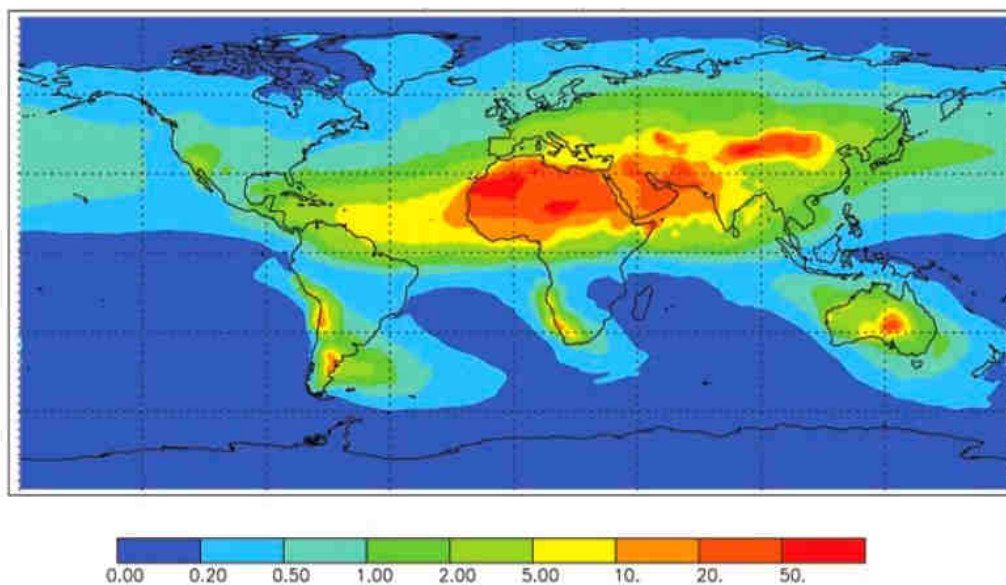


Figure II-4. Carte des flux en $\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ de poussières basée sur la compilation de trois études de modélisation (elles-mêmes basées sur des observations in situ de déposition, [Ginoux et al., 2001; Mahowald, 2003; Hand et al., 2004; Mahowald et al., 2005])

Cependant, les apports atmosphériques sont très variables temporellement et spatialement [Swap et al., 1996; Torres-Padron et al., 2002; Jickells et al., 2005; Wagener et al., 2008]. De plus, la distribution spatiale des poussières dans l'atmosphère ne reflète pas directement la distribution des dépôts à l'océan, ceux-ci étant largement influencés par des facteurs météorologiques. Deux types de dépôts sont possibles, le dépôt sec, par chute gravitaire des aérosols, et le dépôt humide, c'est-à-dire les aérosols lessivés par les précipitations. De 30 à 95% des poussières atmosphériques seraient déposées par l'intermédiaire du dépôt humide [Hand et al., 2004; Jickells et al., 2005]. Seulement un quart des

¹ Les aérosols sont les particules solides de diamètre variable de 0,1 μm à quelques dizaines de μm (autres que les cristaux de glace) en suspension dans l'air. On distingue les aérosols primaires et les aérosols secondaires. Les aérosols primaires sont émis directement sous forme solide au niveau de la surface de la Terre alors que les aérosols secondaires sont formés dans l'atmosphère à partir de composés gazeux.

poussières atmosphériques présentes dans l'atmosphère atteindraient in fine la surface des océans, soit $450 \cdot 10^{12} \text{g/an}$ [Jickells et al., 2005]. Les bassins les plus exposés à ces dépôts sont l'océan Atlantique Nord, l'océan Indien et l'océan Pacifique Nord qui recevraient respectivement 43%, 25%, et 15% des dépôts océaniques de poussières [Jickells et al., 2005].

La nature des poussières issues de l'érosion des sols est très variable et dépend bien évidemment de leur origine. De plus, durant leur transport, les aérosols peuvent subir des transformations plus ou moins importantes dues notamment à des réactions photochimiques et à des réaction d'oxydation, ou aux variations de températures subies dans la colonne d'air [Raiswell and Canfield, 2012]. A l'interface atmosphère/océan, le Fe atmosphérique subit également un changement brutal de milieu (notamment pour le dépôt humide avec un pH qui passe de 4.7 en moyenne à 8) induisant une modification de sa spéciation. Le Fe(II) soluble libéré précipite à nouveau et est soumis à la compétition entre la consommation biologique, la complexation avec les ligands organiques et l'adsorption sur les particules. Le temps de résidence des poussières dans les eaux de surface a été estimé à quelques dizaines de jours [Jickells, 1999].

On estime qu'en moyenne les poussières contiendraient 3.5% de fer. **Ainsi on aurait un flux particulaire de Fe à l'océan de $16 \cdot 10^{12} \text{g/an}$** , [Jickells et al., 2005]. Le flux de Fe dissous, lui, dépend directement de la solubilité du Fe contenu dans les aérosols, estimée à environ 2% [Bonnet and Guieu, 2004]. Cependant une large gamme de solubilité a été observée probablement à cause des variations de la composition des aérosols [Baker and Croot, 2010; Boyd et al., 2010]. Ainsi **le flux de fer dissous atmosphérique est estimé comme étant compris entre 0.1 et $1.2 \cdot 10^{12} \text{g/an}$** [Beard et al., 2003a; Elrod et al., 2004a; Jickells et al., 2005; Waeles et al., 2007; Moore and Braucher, 2008b].

Bien que les poussières issues des zones arides et semi-arides soient considérées comme les principaux apports éoliens de Fe à l'océan, ils ne sont pas les seuls. Il existe aussi des aérosols issus de combustions, tels que les feux de forêt, combustion de matière organique fossile et autres combustions anthropiques [Guieu et al., 2005; Sedwick et al., 2007; Luo et al., 2008], des aérosols provenant des éruptions volcanique [Benitez-Nelson et al., 2003; Duggen et al., 2007] ou encore les météorites et poussières extra-terrestres [Johnson, 2001; Plane, 2012]. Ces dernières peuvent constituer une source importante de fer notamment dans la région HNLC de l'océan austral où elles constitueraient 30 à 300% du flux éolien (Figure II-5, [Johnson, 2001; Plane, 2012].

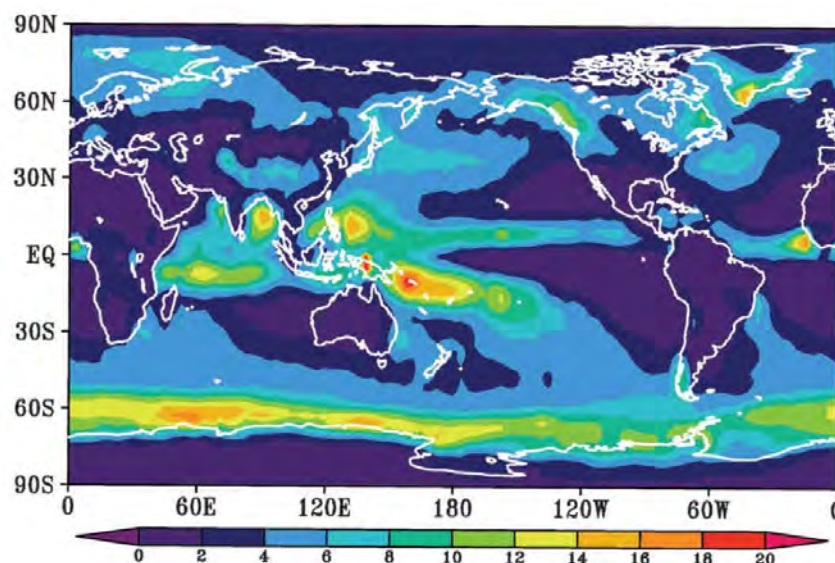


Figure II-5. Flux moyen annuel de particules issues des poussières cosmiques entrant dans notre atmosphère, et arrivant à la surface de la Terre. L'unité est exprimé en $10^{-11} \text{g/cm}^2/\text{jours}$ [Plane, 2012].

II.2.2. Les sédiments

Bien que les dépôts atmosphériques aient longtemps été considérés comme la source majoritaire de Fe à l'océan, des études réalisées au cours de la dernière décennie montrent l'importance des apports sédimentaires depuis les marges continentales [Coale et al., 1996; Lacan and Jeandel, 2001; Elrod et al., 2004a; Blain et al., 2008; Moore and Braucher, 2008b; Tagliabue et al., 2009; Ardelan et al., 2010; Radic et al., 2011].

L'apport de fer dissous via les sédiments des marges océaniques a été observé dans de nombreuses régions océaniques : le long et au loin des marges continentales [Johnson et al., 1997, 1999, 2003; Mackey et al., 2002; Fitzwater et al., 2003; Chase et al., 2005; Lam et al., 2006; Laes et al., 2007; Slemons et al., 2010; Radic et al., 2011] ou dans le sillage de certaines îles telles que les Galápagos, les Kerguelen ou encore Crozet [Pollard et al., 2009]. Ce sont les conditions d'advection rapide [Lam and Bishop, 2008] et/ou la présence de tourbillons [Johnson et al., 2005; Bowie et al., 2009] qui permettraient le transfert du fer des sédiments horizontalement sur plusieurs centaines de kilomètres dans les couches de subsurface et profondes. Puis, c'est grâce au transport vertical et à l'advection verticale ou « upwelling » que ce fer atteint les eaux de surface où il peut être biodisponible pour les producteurs primaires [Coale et al., 1996; Gordon et al., 1998; Johnson et al., 1999, 2005; Fitzwater et al., 2003; Boyd et al., 2005; Chase et al., 2005; Blain et al., 2008].

Le flux sédimentaire de fer dissous serait de 32 à $33 \cdot 10^9$ mol/an pour l'océan profond [De Baar and De Jong, 2001; Moore and Braucher, 2008b]. Les sédiments localisés à moins de 500m de profondeur seraient responsables d'un flux de fer dissous de $20 \cdot 10^9$ mol/an [Moore and Braucher, 2008b], ce qui constituerait **un flux sédimentaire de fer compris entre 1.1 et $1.9 \cdot 10^{12}$ g/an**. Ce flux de fer dissous serait alors comparable voire supérieur à celui issu des poussières atmosphériques.

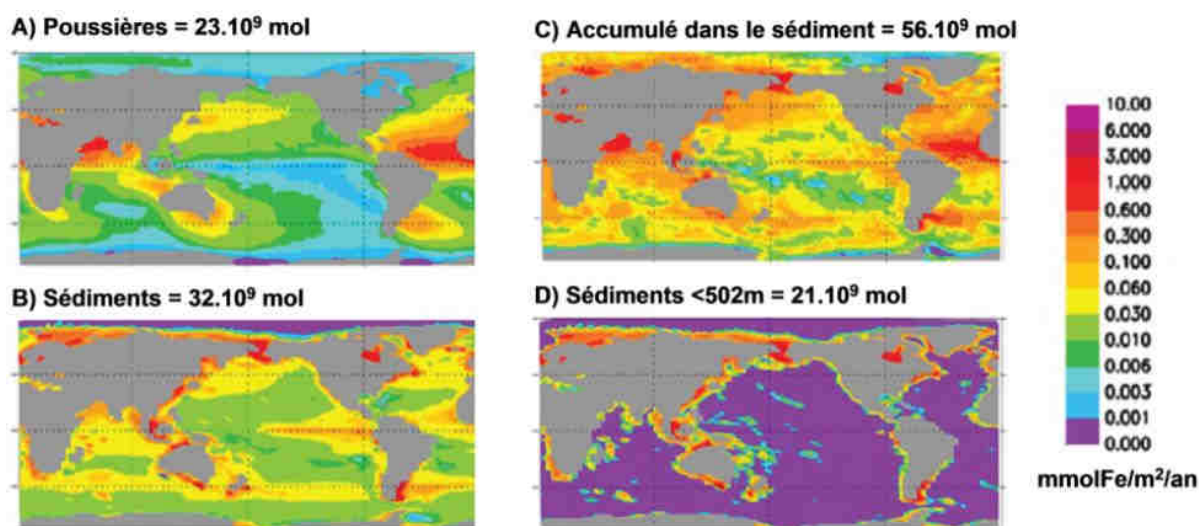


Figure II-6. Apports de fer dissous intégrés sur l'ensemble de la colonne d'eau provenant A) des poussières minérales, B) des sédiments, D) des sédiments intégrés sur les premiers 500 m. Sur la carte C) est représenté la perte de fer par accumulation dans le sédiment. [Moore and Braucher, 2008b].

Ce flux sédimentaire de fer dissous peut être causé via deux processus, soit un processus de réduction bactérienne ou diagénèse précoce, soit un processus de libération non réductrice de fer dissous.

i) La diagenèse précoce

La dégradation des particules de matière organique amorcée dans la colonne d'eau, lors de leur chute, va se poursuivre dans les sédiments au cours de ce que l'on appelle la diagenèse précoce. Le terme de diagenèse désigne l'ensemble des processus physico-chimiques et biochimiques par lesquels les sédiments sont transformés en roches sédimentaires. La première étape de cette diagenèse est l'action d'organismes vivants (bactéries et organismes fouisseurs) dans les eaux interstitielles. Dans les sédiments de surface, le « séjour » des particules qui ont sédimenté va être beaucoup plus long que dans la colonne d'eau, et par conséquent, ces particules vont y subir des transformations plus poussées. De plus, les sédiments constituent un milieu « confiné » dans lesquels peuvent se développer des conditions biologiques et chimiques extrêmes. En effet, du fait de la respiration des organismes hétérotrophes, certains sédiments seront anoxiques, et par conséquent l'environnement y sera réducteur.

Les sédiments argileux des grands fonds et boues côtières contiennent en moyenne 6% de Fe [Chester and Jickells, 2012], dont la moitié correspond à des oxydes de Fe et à des espèces de Fe organiques, et constituent donc des formes réductibles de fer. Une fois ces espèces réduites, une partie du fer(II) produit sera diffusé dans la colonne d'eau au travers de l'interface sédiment / eau de mer via les eaux interstitielles. Ce processus de libération du fer dans les eaux interstitielles sédimentaires est aussi connu sous le nom de « dissimilatory iron reduction » (DIR ou réduction dissimilaire du Fe) qui correspond à la dissolution puis à la réduction du fer au cours de la dégradation de matière organique bactérienne [Canfield et al., 1993]. Les eaux interstitielles réductrices présentent des concentrations élevées en fer dissous de l'ordre de 10-100 μM [Canfield, 1989]. Cependant le Fe dissous n'est diffusé vers l'interface sédiment / eau de mer, qu'à condition que la couche de sédiments oxygènes soit mince. Sinon, il se retrouve piégé suite à sa ré-oxydation, et donc à sa précipitation (Figure II-7, Slomp et al., 1997). Cependant, le chemin du fer dissous vers la surface n'est pas si aisé puisqu'après avoir traversé l'interface sédiment/eau de mer, il peut être amené à précipiter à nouveau dans l'eau de mer oxygène notamment, à cause de la couche néphéloïde¹ de fond qui fournit des noyaux de nucléation, favorisant cette soustraction. Malgré tout, une petite portion du flux de Fe(II) traversant l'interface parvient à se stabiliser dans la colonne d'eau, notamment grâce à la présence de ligands organiques.

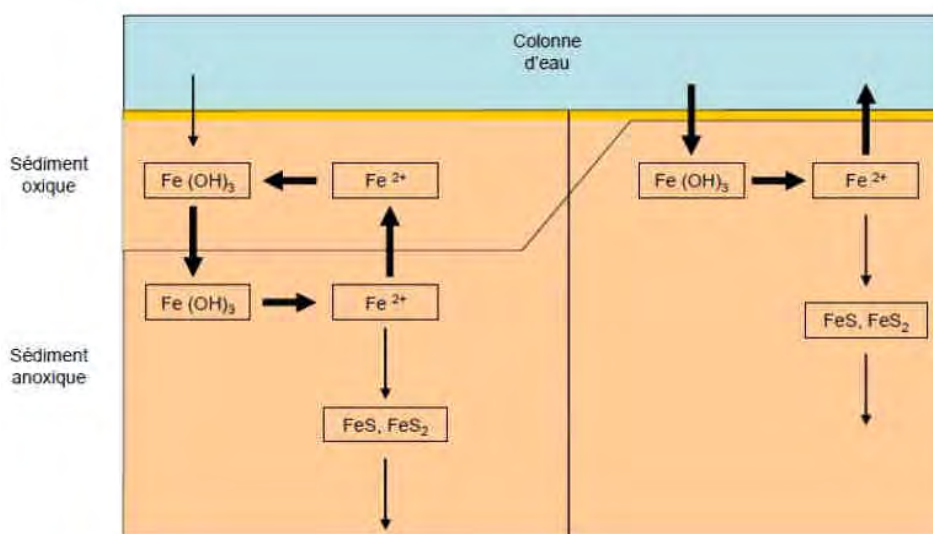


Figure II-7. Représentation schématique du cycle du fer dans les sédiments et à l'interface avec la colonne d'eau lié à la diagenèse en fonction de l'épaisseur de la couche oxygène [Slomp et al., 1997].

¹ Une couche néphéloïde est une couche de concentration de particules en suspension dans l'eau de mer.

Ce processus constitue le processus sédimentaire qui est le plus étudié dans le domaine marin, et a longtemps été supposé être le plus significatif. Au niveau des côtes et marges continentales, le taux d'accumulation de matière organique est plus grand, le gradient d'oxygène est donc plus fort et le sédiment plus réducteur, ce qui conduit à un flux diffusif de fer dissous plus important que pour la diagenèse en milieu abyssal [Elrod *et al.*, 2004a; Severmann *et al.*, 2010]. Ceci est d'autant plus vrai dans les zones de fortes production biologique, notamment les upwellings et bords Est des bassins qui conduisent à la formation de Zone de Minimum d'Oxygène (OMZ, Figure II-8). Ainsi, sur la marge de Californie par exemple, le flux provenant des marges continentales serait de 89.10^9 mol/an, soit plus de 3 fois le flux de fer dissous calculé à partir de modèles biogéochimiques [Moore and Braucher, 2008b]. **A l'échelle globale, ce processus pourrait fournir entre 1.8 et 5.10^{12} g/an de fer dissous** [Johnson *et al.*, 1999; Beard *et al.*, 2003a; Elrod *et al.*, 2004a; Moore and Braucher, 2008b]

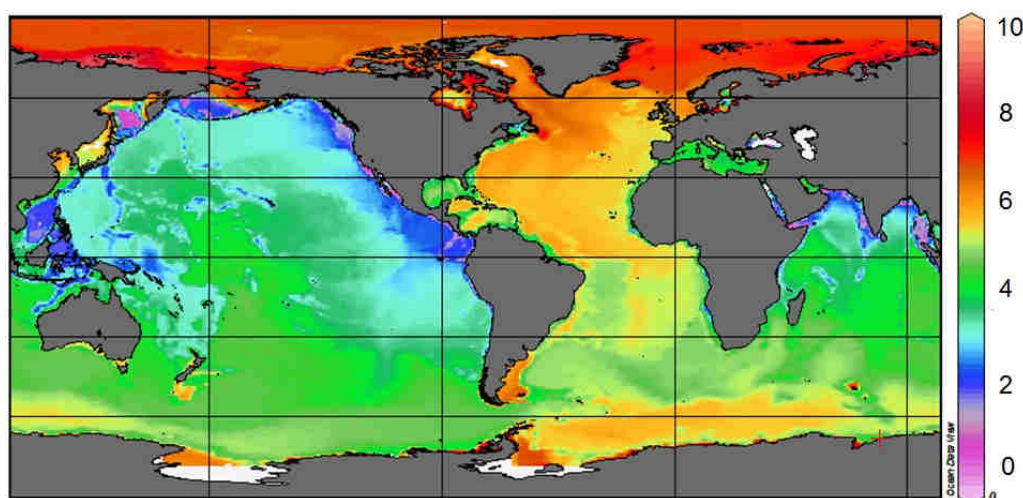


Figure II-8. Distribution des concentrations d'oxygène (ml/L) au fond des océans tracé à partir des données *WOCE Global Hydrographic Climatology*.

ii) La libération non réductrice du fer

A partir de la mesure des isotopes du fer, un autre processus de libération du fer dissous depuis les sédiments a été récemment proposé. Il s'agirait d'une dissolution partielle du sédiment dans la colonne d'eau et à l'interface sédiment/eau de mer [Radic *et al.*, 2011], qui contrairement au processus de DIR (production de Fe(II)), n'induirait pas nécessairement la réduction du fer. Elle serait donc indépendante de la nature redox des sédiments. Ce processus est appelé processus de libération non réductrice du fer [Radic *et al.*, 2011].

Des expériences *in vitro* ont par la suite montré que lorsqu'on laissait une roche basaltique dans de l'eau de mer, la fraction dissoute de certains éléments tels que la silice, l'aluminium, le manganèse ou le strontium, augmentait [Jeandel *et al.*, 2011; Jones *et al.*, 2012]. Le fer n'a pas été mesuré durant cette expérience mais il est fort probable qu'une partie de ce fer soit également dissoute.

Compte tenu de l'étendue des marges océaniques, une telle source sédimentaire pourrait délivrer entre **4 et $30. 10^{12}$ g/ an de fer dissous** à l'échelle globale [Jeandel *et al.*, 2011; Labatut *et al.*, 2012]. Cette source encore peu considérée, **pourrait constituer une des sources majeures de fer à l'océan**, bien devant les aérosols et le fer apporté par réduction bactérienne. Cependant, cette source reste encore très mal contrainte et trop peu d'études s'y sont intéressées jusqu'à présent.

II.2.3. Les rivières

Les eaux côtières sont enrichies en fer via les fleuves et les rivières [Wetz et al., 2006] qui constituent une source considérable de fer à la fois dissous et particulaire à l'océan, soit des flux amenés par les rivières dans les estuaires estimés respectivement entre 0.17 et 0.26.10¹² g/an pour la fraction dissoute et entre 12 et 17.10¹²g/an pour la fraction particulaire [De Baar and De Jong, 2001; Fantle and DePaolo, 2004]. Ce flux est issu de matériel provenant de l'érosion des sols et des roches, et de l'apport de matière par le biais du ruissèlement. Les **rivières fournissent des quantités importantes de fer particulaire dans les estuaires** (la moitié sous forme de minéraux, l'autre moitié sous forme d'oxydes de Fe, et seulement 5 à 10% sous forme de matière organique). Le fer dissous ne représente qu'environ 0.9% de cet apport [Beard et al., 2003b].

Bien que le fer originaire des rivières soit un terme important d'apport [Mackenzie et al., 1979], environ 80% du fer dissous entrant dans les estuaires est rapidement scavengé sur les particules, via des processus de floculation et/ou d'adsorption induits par le changement de force ionique [Boyle et al., 1977a; Mackey et al., 2002]. Les colloïdes issus de la rivière qui sont négativement chargés flocculent au contact des cations de l'eau de mer [Eckert and Sholkovitz, 1976, 1976; Boyle et al., 1977a; Mayer, 1982; Hunter et al., 1997]. Ainsi le **flux de fer dissous à l'océan d'origine fluviale serait plutôt de 0.015.10¹² g/an** [De Baar and De Jong, 2001], ce qui est très faible. En effet ce flux constitue **0.5% des apports atmosphériques** de fer estimés précédemment. Concernant l'océan global, cette source est donc très marginale.

Quant au fer particulaire, la grande majorité se déposerait à l'embouchure des fleuves et dans les deltas formant d'importants dépôts détritiques, puis serait transporté vers les sédiments profonds le long du talus continental.

L'apport de fer par les fleuves et les rivières constitue un flux très inégalement réparti sur le globe, et dépendant de la localisation de ces rivières (Figure II-9). Ainsi, en milieu côtier, les apports fluviaux restent une des principales sources de fer particulaire à l'océan [Guieu and Martin, 2002]. A titre d'exemple, la région Est de l'océan indien présentée sur la Figure II-9, soumise à un climat tropical induisant une forte érosion, apporterait 4.2.10¹⁵ g/an de sédiments [Milliman, 1995; Milliman et al., 1999], soit 26% du flux sédimentaire mondial alors qu'elles ne drainent que 2% des surfaces continentales (la majeure contribution étant celle des rivières d'Asie qui drainent les flancs de l'Himalaya, Milliman and Syvitski, 1992). C'est la Papouasie Nouvelle Guinée, qui dans cette région, présente la plus grande décharge sédimentaire, soit 860.10¹² g/an via des rivières telles que le Sepik, le Mamberamo, le Ramu ou le Fly (Figure II-9, Milliman et al., 1999). Or le fer compose 3.99% des roches volcaniques de cette région [Woodhead et al., 2010], la décharge de fer sédimentaire dans cette région s'élève par conséquent à 34.10¹² g/an.

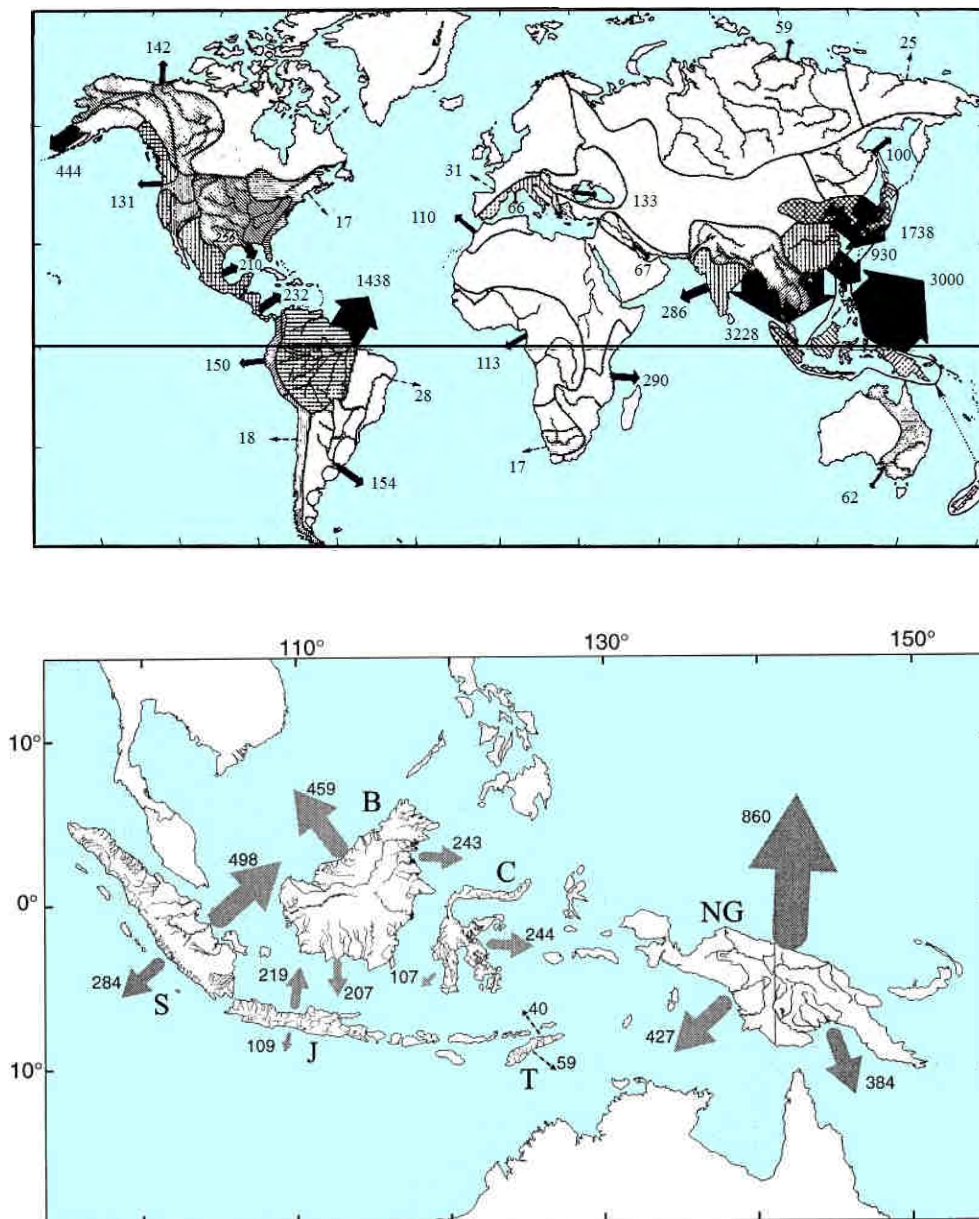


Figure II-9. Décharges sédimentaires exprimées en 10^6 t/an dans l'océan global (figure du haut) et dans la région est de l'océan indien (figure du bas). La largeur des flèches est proportionnelle à la décharge annuelle. Les lettres S, J, B, C, T et NG sont les acronymes respectifs pour les îles de Sumatra, Java, Bornéo, Sulawesi, Timor et Nouvelle Guinée. [Milliman and Meade, 1983; Milliman et al., 1999]

II.2.4. Les rejets sous-marins d'eau souterraine

Les apports sous-marins d'eaux souterraines représenteraient entre 0.2 et 40% des apports d'eau douce en région côtière [Valiela, 1978; Johannes, 1980; Zektser and Loaiciga, 1993; Windom et al., 2006]. Ces décharges d'eaux souterraines sont désignées dans la littérature sous le terme de SGD, pour « Submarine Groundwater Discharge ». La décharge totale d'eau souterraine SGD est définie comme la somme du flux d'eau douce d'origine souterraine qui parvient au-niveau de l'océan côtier et du flux d'eau de mer qui re-circule au travers des sédiments des marges continentales (Figure II-10). Notons que la définition de SGD regroupe deux choses de nature très différente, l'eau douce et l'eau de mer qui re-circule dans les sédiments. La seconde partie ressemble aux apports sédimentaires (DIR et DNR) décrits précédemment.

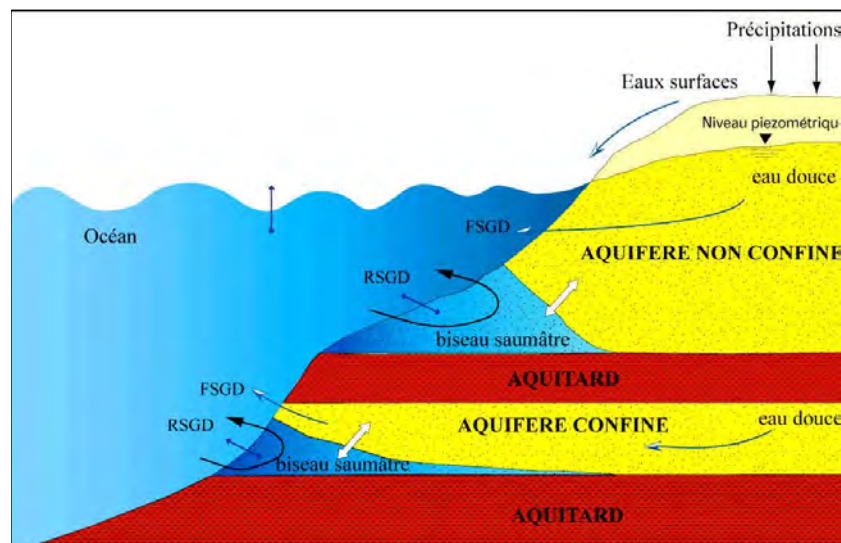


Figure II-10. Coupe schématique de la zone côtière montrant les forces à l'origine du processus de transfert d'eau souterraine en zone côtière (SGD). FSGD représente la décharge d'eau souterraine d'eau douce continentale (infiltration d'eau météorique dans le sous-sol) induite par le gradient hydraulique de l'aquifère ; RSGD représente la décharge d'eau souterraine d'eau marine recyclée dans l'aquifère induite par les forces physiques telles que la marée et la convection. (d'après Taniguchi et al., 2002).

Les concentrations de fer total dans les SGD varient entre 0.6 et 180 μM [Windom et al., 2006; Rouxel et al., 2008b; Rodellas et al., 2014]. Dans l'océan Atlantique Sud, le flux de fer dissous associé a été estimé comme étant compris entre 6.5 et 40.10⁹ g/an où il représenterait 10% du flux de fer dissous issus des poussières atmosphériques [Windom et al., 2006]. En Floride, il serait du même ordre de grandeur, soit 17.10⁹ g/an [Roy et al., 2010]. Des études supplémentaires sont donc nécessaires pour mieux quantifier les apports de SGD à l'océan global. Localement, cette source pourrait être significative. Cependant, très peu d'études se sont intéressées au fer dans les SGD, et aucune n'a étudié le transport de ce fer jusqu'au large. Pour le moment, il est donc difficile d'émettre des conclusions à propos de l'impact des SGD sur les apports de fer dissous à l'océan global.

II.2.5. L'hydrothermalisme sous-marin

Les sources hydrothermales se situent au niveau des rides médio-océaniques, des zones de subduction et dans les régions de points chauds. L'hydrothermalisme est le résultat de la percolation d'une eau de mer froide, dans le socle rocheux où elle va être réchauffée, chimiquement modifiée, puis ressortir dans l'océan sous forme de fluide hydrothermal froid ($<100^{\circ}\text{C}$) ou chaud ($>300^{\circ}$). Par exemple au niveau des dorsales, le magma remonte et forme des chambres magmatiques en profondeur. L'eau de mer, froide (environ 2°C), s'infiltré par des failles dans le plancher océanique, puis finit par s'approcher du magma (près de $1\ 200^{\circ}\text{C}$) où elle se réchauffe. L'eau atteignant des températures aux alentours de 300°C , au contact des roches environnantes, il s'ensuit une série de réactions chimiques induisant l'augmentation de la concentration de gaz dissous et d'éléments métalliques. Sous l'effet de la pression, ce fluide hydrothermal atteint l'eau de mer via les cheminées hydrothermales formées par la précipitation d'une grande partie des métaux contenus dans ce fluide lorsque ce dernier entre en contact avec l'eau de mer oxygénée.

Ainsi la source de fer hydrothermale peut être localement significative (Figure II-11). Le flux global de fer dissous issu de ces fluides serait compris entre 0.3 et $2.6 \cdot 10^{12}$ g/an [Bennett et al., 2008]. Cette source pourrait contribuer entre 12 et 22% de l'apport de fer total dans les eaux de fonds [Bennett et al., 2008]. Cependant, du fait de l'importante profondeur des monts hydrothermaux (souvent supérieure à 2000 m), et des processus d'oxydation (donc de précipitation) lorsque le fluide entre en contact avec l'eau de mer, **l'impact d'une telle source sur la production primaire dans les eaux de surface serait faible** [Gordon et al., 1998; Mackey et al., 2002]. Dans la colonne d'eau, ces fluides forment des panaches depuis la sortie des fumeurs. Ainsi, à 3 km d'un mont hydrothermal, des concentrations importantes de fer ont été observées, ~ 20 nM de fer dissous et jusqu'à 400 nM de fer particulaire [Bennett et al., 2008, 2009]. Ces résultats suggèrent qu'une fraction significative de fer dissous serait stabilisée probablement par des ligands organiques [Bennett et al., 2008; Toner et al., 2009]. Au final, 4% de la décharge hydrothermale globale en fer dissous serait conservée dans la colonne d'eau, soit **un flux de fer dissous inférieur à $0.06 \cdot 10^{12}$ g/an**. Les flux de particules en suspension et notamment de fer particulaire vers l'océan ouvert, n'ont pas été estimés pour cette source.

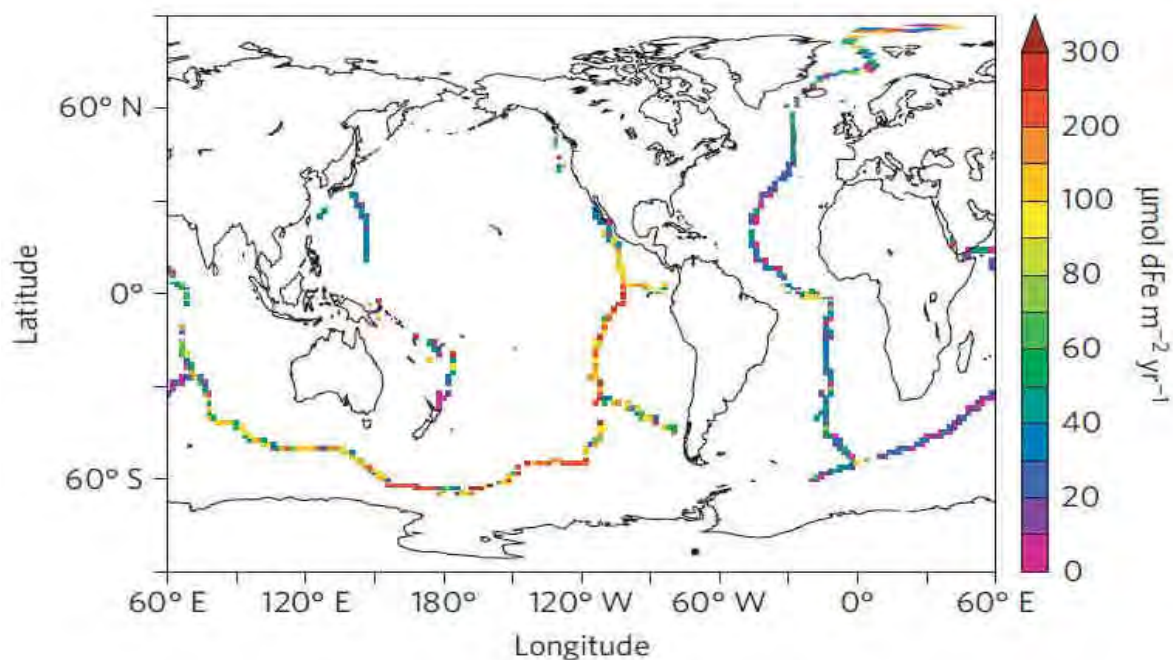


Figure II-11. Estimation des flux hydrothermaux de fer dissous en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{an}$ [Tagliabue et al., 2010].

II.2.6. La fonte des glaces

La fonte des glaces de mer et des icebergs peuvent contribuer significativement aux apports de Fe dans les régions polaires [Sedwick and DiTullio, 1997; Smith et al., 2007; Raiswell et al., 2008]. Lorsque les flocons de neige tombent et se tassent, ils emprisonnent avec eux l'air qui les entoure et les aérosols que contient cet air, et piègent les aérosols auparavant déposés sur la glace de mer et les icebergs. Ainsi, lors de la fonte des glaces de mer, glaciers et icebergs, le relargage de ces poussières peut représenter un flux significatif de fer à la surface des océans, pouvant conduire à des blooms localisés autour de ces zones de fonte (Figure II-12). De plus, en se déplaçant les glaciers drainent avec eux des débris rocheux (moraines). Lorsqu'une partie de ces glaciers s'écoulent dans l'océan et forment des icebergs, ils amènent avec eux ces débris lithogéniques qui peuvent constituer une source importante de fer. De par leur dérive, icebergs et glaces de mer sont susceptibles de transporter le fer loin de leur zone source, et peuvent constituer des sources locales significatives notamment dans les régions HNLC de l'océan austral [Smith et al., 2007].

Glaciers, neiges et glaces fondues contiennent entre 0.8 et 99 nM de fer total [Martin, 1990; Loscher et al., 1997; Edwards et al., 1998; Edwards and Sedwick, 2001; Raiswell et al., 2008]. Le flux de fer biodisponible induit par la fonte de ces éléments serait compris entre 0.03 et 0.27.10⁹g/an [Raiswell and Canfield, 2012]. Si localement cette source peut être significative, à l'échelle globale elle est négligeable.

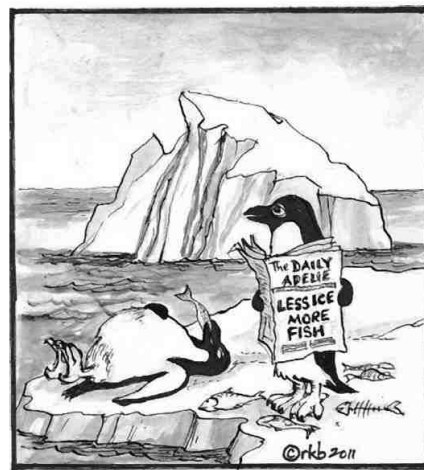


Figure II-12. Caricature de l'impact de la fonte d'un glacier sur la production primaire, et donc sur le réseau trophique associé à cette productivité [Raiswell and Canfield, 2012]

L'ensemble des sources décrites ci-dessus forment une mosaïque des mécanismes d'apports de fer à l'océan [Boyd and Ellwood, 2010], aussi bien à l'échelle régionale qu'à l'échelle globale. L'identification des sources par la mesure des concentrations de Fe est souvent complétée par d'autres traceurs géochimiques (on parle d'études multi-traceurs). A titre d'exemple, les isotopes du néodyme permettent de mettre en évidence un échange entre une masse d'eau et une marge continentale donnée (Jeandel et al., 2007; Lacan and Jeandel, 2001). L'aluminium et le thorium permettent de quantifier les apports d'origine lithogéniques. Les isotopes du Radium donnent une information chronologique sur un contact avec le sédiment [Van Beek et al., 2008]. Les terres rares (REE) permettent de distinguer les différents types d'apports lithogéniques et hydrothermaux [Sholkovitz et al., 1999]. Un des importants challenges à venir est la quantification précise de l'ensemble de ces sources de fer à la fois dans sa forme particulaire et dans sa forme dissoute, de façon à comprendre comment leurs variations respectives altèrent à la fois les variations interannuelles du climat et les changements globaux du climat.

II.3. Cycle interne du fer dans l'océan:

Maintenant que nous connaissons les sources potentielles qui apportent du fer à l'océan, nous allons voir les différents processus qui contrôlent son cycle au sein de l'océan. Le fer est redistribué par les courants marins à la fois dans sa forme dissoute et dans sa forme particulaire, et également par la chute des particules. De nombreuses transformations physiques, chimiques et biologiques contrôlent la distribution du fer particulaire et dissous dans l'océan.

II.3.I. Les processus biologiques

Comme évoqué à plusieurs reprises dans les paragraphes précédents, le profil de fer dissous est de type « **nutriment** » (Figure II-3). Dans la couche euphotique, c'est-à-dire dans les eaux de surface éclairées, le phytoplancton et les bactéries autotrophes consomment le fer dissous. Ce micronutriment est utilisé par ces micro-organismes en tant que cofacteurs d'enzymes (Figure I-3) et permet notamment la synthèse de la chlorophylle. Dans la couche de surface, se développe alors un réseau trophique autour de ces producteurs primaires, en commençant par le zooplancton qui broute ces organismes autotrophes [Hutchins and Bruland, 1994; Barbeau et al., 2001]. Les débris organiques produits par cette activité biologique, tels que des pelotes fécales ou organismes morts chutent vers les abysses. Tout au long de leur chute ces débris sont dégradés par des bactéries hétérotrophes qui réduisent le fer et permettent le transfert du fer de la phase particulaire vers la phase dissoute, c'est la reminéralisation. Cette production constitue le stock de fer dissous régénéré qui est diffusé vers la surface, et/ou advecté via, par exemple, des upwellings. Du fer particulaire et dissous peut également être apporté par le déplacement dans la colonne d'eau d'animaux tels que le krill ou les baleines [Tovar-Sanchez et al., 2007; Nicol et al., 2010; Schmidt et al., 2011]. En dessous de la couche euphotique, la photosynthèse étant impossible, seuls les processus de reminéralisation s'établissent, d'où une augmentation des concentrations de fer. En moyenne, c'est entre 150 et 600 m, qu'à lieu le maximum de reminéralisation. En dessous, les particules organiques se faisant plus rares car dégradées au fil de leur chute, la reminéralisation est moins importante, et les concentrations moins fortes. La Figure II-13 résume les processus décrits ci-dessus.

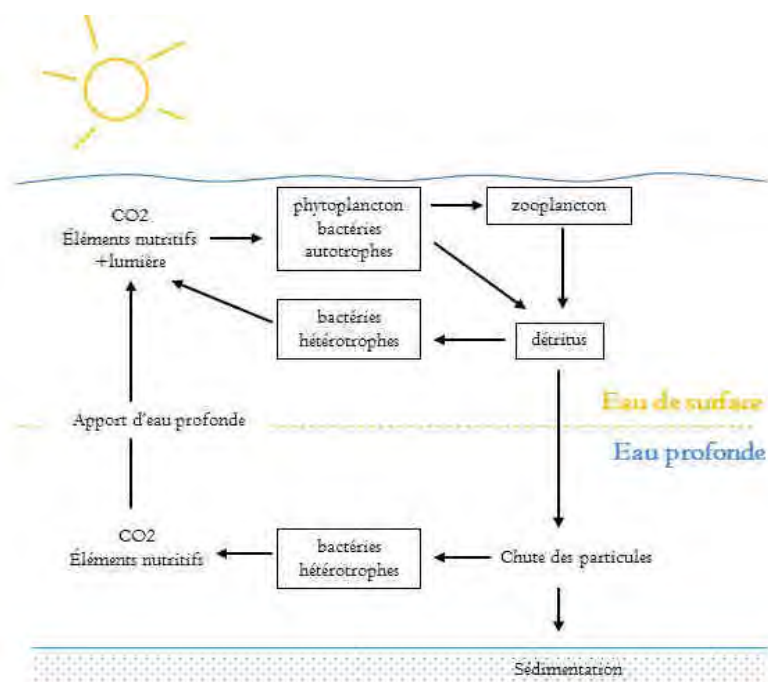


Figure II-13. Cycle simplifié des éléments nutritifs dans les eaux de surface et les eaux profondes [Roy-Barman and Jeandel, 2011].

Tout comme le rapport de Redfield¹, il est possible d'estimer avec quel rapport Fe/C le fer est consommé. Ce rapport est généralement **compris entre 2.2 et 4.10^{-6} mol/mol** lorsque la production primaire ne connaît pas de stress en fer [Sunda and Huntsman, 1995]. Cependant, suivant les espèces phytoplanctoniques présentes ce ratio peut varier, de $2,5.10^{-6}$ pour le nanoplancton à 200.10^{-6} chez certaines diatomées [Fung et al., 2000; de Baar and de Jong, 2001]. Il peut également varier en fonction des quantités de fer biodisponible, et on observe un gradient côte/large avec un rapport plus important en zone côtière qui diminue vers l'océan ouvert et les régions HNLC [Sarhou et al., 1997; Schmidt et al., 1999]. Cependant, ces données sont à prendre avec précaution puisqu'ici le rapport ne tient pas compte de la distinction entre le Fe intracellulaire (assimilé par les organismes) et extracellulaire (adsorbé à la surface des particules biogéniques).

L'activité biologique est fonction des saisons et le cycle du fer est régi par une variabilité saisonnière. Au printemps, avec la reprise de l'ensoleillement, et après mélange hivernal induisant une accumulation de nutriments dans la zone euphotique, on observe d'importants blooms phytoplanctoniques. Lors de ces floraisons, un flux important de particules depuis la surface vers le fond de la colonne d'eau se met en place. Cependant, compte tenu des difficultés de mesures inter-saisonnières régulières en océan ouvert, en général, cette variabilité est peu contrainte dans les bilans globaux.

L'absorption biologique du fer est contrôlée par les interactions entre la spéciation du fer dans l'eau de mer et les différents mécanismes d'absorption cellulaire du fer. La membrane lipidique entourant la cellule est imperméable aux espèces dissoutes chargées. Ce sont des « transporteurs » (protéines de transport membranaires) qui permettent aux cellules d'internaliser le fer et d'autres nutriments. Il existe différents systèmes d'acquisition du fer chez les organismes marins :

a) Les sidérophores : Ils sont produits par les bactéries hétérotrophes, les cyanobactéries et les champignons (cf. II.I.I.ii). Ce système est favorisé lorsqu'il y a un stress en fer. Ce mécanisme est schématisé sur la Figure II-14 [Sarhou, 2009]. Ils constituent des ligands qui permettent de complexer le fer du milieu extérieur et de le fixer sur un récepteur membranaire spécifique afin de faire entrer le fer dans la cellule. Les bactéries possèdent souvent plusieurs systèmes de transports de complexes fer-sidérophores, autres que ceux qu'elles produisent elles-mêmes [Granger and Price, 1999]. Cette technique leur permet à la fois de piéger du fer et de le rendre biodisponible pour elles-seules, et également d'augmenter leur capacité d'acquisition du Fe. La production de sidérophores par le phytoplancton marin eucaryote n'est pas systématique [Trick et al., 1983]. Ces micro-organismes auraient donc un autre système d'acquisition du fer.

b) L'acquisition du fer inorganique (Fe') : Le modèle Fe' constitue le modèle conventionnel d'acquisition du fer par le phytoplancton eucaryote marin [Hudson and Morel, 1993; Sunda and Huntsman, 1995]. Le fer est acquis via la chélation du Fe(III) ou du Fe(II) inorganiques sur des ligands de surface puis internalisation par transfert à travers la membrane cellulaire (Figure II-14). Cependant ce modèle est remis en question puisqu'il semblerait que le Fe(III) doit être réduit pour pouvoir être absorbé [Sunda and Huntsman, 1995; Maldonado and Price, 2001; Sarhou, 2009].

c) L'acquisition Fe(II)s : Dans ce modèle [Shaked et al., 2005], le Fe(III) inorganique est réduit à la surface des cellules permettant ainsi l'absorption du fer sous sa forme réduite, Fe(II) (Figure II-14). Basé sur des données expérimentales de diatomées, il incorpore explicitement le modèle Fe' en faisant du Fe(III) inorganique une source importante.

¹ Le rapport de Redfiel est tel que C/N/P/O = 106/16/1/-138.

d) L'acquisition Fe(II)L : Ce modèle est basé sur une réduction dite « non dissociative » des complexes de Fe(III) dans l'eau de mer (Figure II-I4). Ici c'est la concentration des espèces de Fe(II) dans le milieu environnant qui va contraindre l'absorption du fer et notamment le Fe(III) associé à des ligands. Une des étapes clé de ce modèle est la ré-oxxydation du Fe(II), particulièrement sous forme complexée. La principale différence entre ce modèle et le précédent est que l'un considère la concentration de Fe(II) à la surface de la cellule alors que l'autre considère celle dans le milieu environnant. La seconde est que le modèle Fe(II)s inclut explicitement le Fe(III) inorganique comme une source importante alors que le modèle Fe(II)L le considère comme non significatif [Morel et al., 2008].

e) L'acquisition Fe(II)-MCO : Dans ce modèle, décrit sur la Figure II-I4, des diatomées feraient intervenir l'enzyme « multi-cooper oxydase » (MCO) pour le transport du fer et dans l'oxydation du Fe(II) suite à la réduction du Fe(III) [Maldonado et al., 2006].

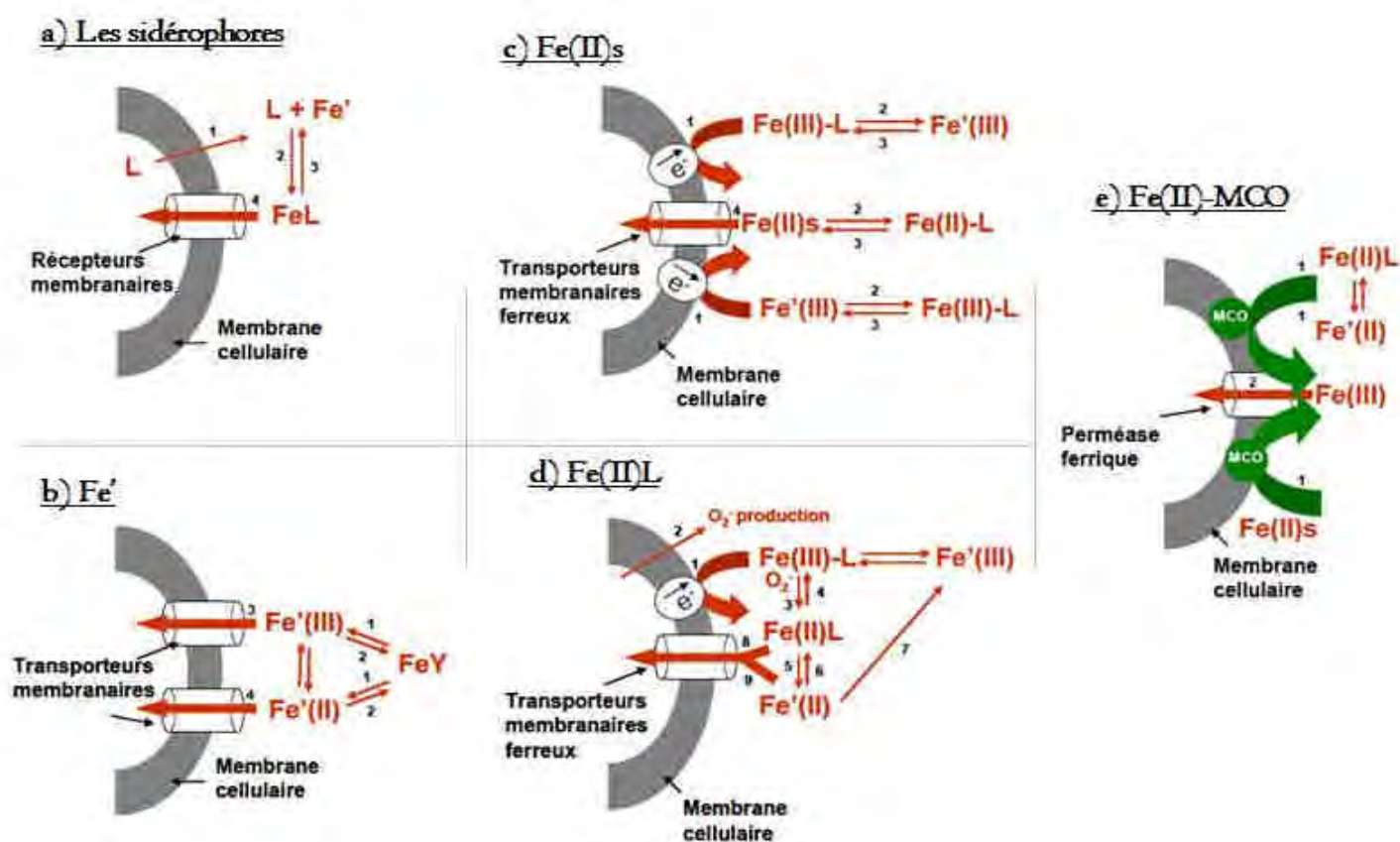


Figure II-I4. Schéma du modèle d'acquisition du fer via **a)** les sidérophores, **b)** le modèle « Fe' », **c)** le modèle Fe(II)s, **d)** le modèle Fe(II)L et **e)** le modèle Fe(II)-MCO. Signification des flèches numérotées ; **a)** 1- production de ligands organiques de type sidérophore, 2- formation des complexes organiques du fer (FeL), 3- dissociation des complexes organiques, 4- internalisation des complexes FeL via des récepteurs membranaires ; **b)** 1 et 2 : dissociation/association des complexes organiques de Fe(III) et Fe(II) ; 3 : internalisation du Fe'(III), via des transporteurs membranaires ferriques, 4 : internalisation du Fe'(II), via des transporteurs membranaires ferreux ; **c)** 1 : réduction à la surface des cellules ; 2-3 : dissociation/association des complexes organiques de Fe(III) et Fe(II) ; 4 : internalisation du Fe(II)s, via des transporteurs membranaires ferreux ; **d)** 1 : réduction à la surface des cellules ; 2 : production extracellulaire de l'anion superoxyde, 3 : réduction de Fe(III) organique en Fe(II) organique par réaction avec l'anion superoxyde ; 4 : oxydation du Fe(II) organique en Fe(III) organique ; 5-6 : dissociation/association des complexes organiques de Fe(II) ; 7 : oxydation du Fe'(II) en Fe'(III) ; 8-9 : internalisation du Fe(II)L et Fe'(II), via des transporteurs membranaires ferreux ; **e)** 1 : oxydation de Fe(II)L, Fe'(II) et Fe(II)s via la multi-copper oxydase ; 2- internalisation du Fe(III), via des transporteurs membranaires ferriques [Sarhou, 2009].

II.3.2. Les transformations physico-chimiques

Dans la colonne d'eau, des échanges entre la phase particulaire et dissoute du fer ont lieu sans cesse. Outre l'implication des processus biologiques, ces échanges sont également liés à un certain nombre de processus physiques et de processus chimiques :

i) Photoréduction

Dans les eaux de surface, les espèces de Fe(III) peuvent être réduites par photoréduction par irradiation UV [Wells and Mayer, 1991; Barbeau et al., 2001; Rijkenberg et al., 2005]. Ce processus favoriserait la biodisponibilité du fer par transformation du fer colloïdal en formes plus assimilables [Wells and Mayer, 1991; Johnson et al., 1994]. La photoréduction du Fe a également lieu dans les aérosols lors de son transport éolien [Jickells, 1999]. La figure ci-dessous illustre comment les réactions de photoréduction modifient la spéciation du fer dans l'eau de mer, et donc sa biodisponibilité potentielle.

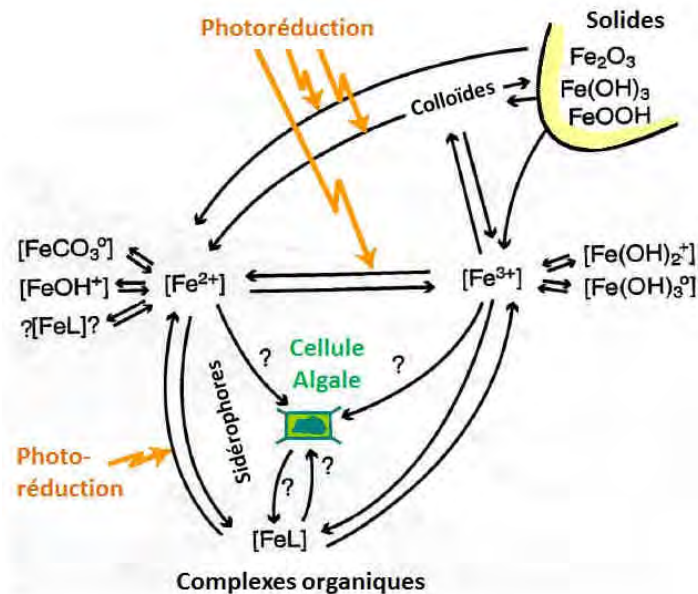


Figure II-15. Intervention de la photoréduction dans la spéciation physico-chimique du fer dans l'eau de mer [De Baar and De Jong, 2001].

ii) Les réactions d'oxydoréductions

Comme nous l'avons vu dans la section II.I.1, le fer est un élément sensible aux réactions d'oxydo-réduction, et ces réactions influencent sa spéciation. Ces réactions, qui sont nombreuses [Voelker *et al.*, 1997], induisent des transferts permanents entre les différentes phases du fer. En effet la forme réduite dFe(II), qui est soluble, est très rapidement oxydée dans l'eau de mer par l'O₂ ou le peroxyde d'oxygène H₂O₂, induisant alors la précipitation du fer dissous sous forme particulaire. Cependant, le superoxyde O₂⁻ peut théoriquement réduire plus rapidement le Fe(III) qu'oxyder le Fe(II) dans l'eau de mer [Voelker and Sedlak, 1995]. Ainsi, cette production pourrait permettre des concentrations non négligeables de Fe(II) à l'état quasi stationnaire dans l'eau de mer [cf Croot *et al.*, 2001; Bowie *et al.*, 2002; Boye *et al.*, 2003; Ussher *et al.*, 2007]. Outre la réduction des espèces des hydroxydes de Fe(III) dissous par le superoxyde, le passage entre fer oxydé et fer réduit est possible par divers mécanismes :

- la photo-réduction¹ directe des hydroxydes de Fe(III) dissous [King *et al.*, 1993]
- la photo-réduction directe des complexes organiques du fer [Kuma *et al.*, 1992]
- la dissolution réductrice du Fe(III) particulaire et colloïdal [Rich and Morel, 1990]
- la bio-réduction² du Fe(III) organique à la surface des cellules [Maldonado and Price, 2001]
- la réduction extracellulaire du Fe(III) par le superoxyde biogénique [Kustka *et al.*, 2005]
- la lyse des cellules [Gobler *et al.*, 2002]
- le broutage [Hutchins and Bruland, 1994]
- le recyclage de la matière organique particulaire contenant du Fe(II) [Moffett *et al.*, 2007]
- la réduction microbienne dans des environnements suboxiques³ ou anoxiques, telles que les pelotes fécales ou les agrégats [Alldredge and Cohen, 1987]

iii) Le scavenging, l'adsorption et la désorption

Le scavenging est le processus qui comprend le lessivage d'un élément dissous par adsorption inorganique sur une particule, suivi de la chute de cette particule. Ce processus constitue donc un puits de fer dissous et particulaire pour l'océan. Le scavenging sera d'autant plus important que la concentration en particules sera importante.

Le fer dissous s'adsorbe préférentiellement sur 3 types de surfaces particulaires [Charlet and Tournassat, 2005] :

- les oxydes de ferromanganèse fraîchement formés,
- les argiles minérales
- les groupements fonctionnels organiques avec lesquels les espèces hydrolysées de Fe (III) ont de fortes affinités et forment des complexes.

¹ La photo-réduction, ou réduction photochimique, est la réduction du fer (III) en fer (II) par photochimie dans les eaux de surface par les irradiations UV

² La bio-réduction correspond à une réduction enzymatique

³ Un milieu suboxique est un milieu subissant un stress en oxygène, il est général localisé entre un milieu oxique et anoxique.

L'adsorption de fer dissous peut aussi avoir lieu sur des minéraux d'origine atmosphérique [Zhuang and Duce, 1993] et sur des virus [Daughney et al., 2004]. En présence de concentrations significatives de Fe(II) dissous, notamment en surface grâce à la photoréduction ou près du sédiment anoxique [Schoemann et al., 1998], la réaction d'oxydation du Fe(II) a un rôle déterminant sur le scavenging. Les espèces de Fe(III) formées étant très peu solubles, elles vont avoir tendance à précipiter en oxydes et hydroxydes de Fe, augmentant ainsi la concentration de fer particulaire et donc le scavenging.

La transformation inverse de l'adsorption est la désorption, où la molécule adsorbée se détache du substrat.

iv) Autre processus

La taille des particules et leur vitesse de chute associée peuvent être modifiées par des processus physiques tels que l'agrégation ou la désagrégation de particules. De plus, le fer peut être transféré de sa forme particulaire vers sa forme dissoute via le processus de dissolution chimique (Figure II-16).

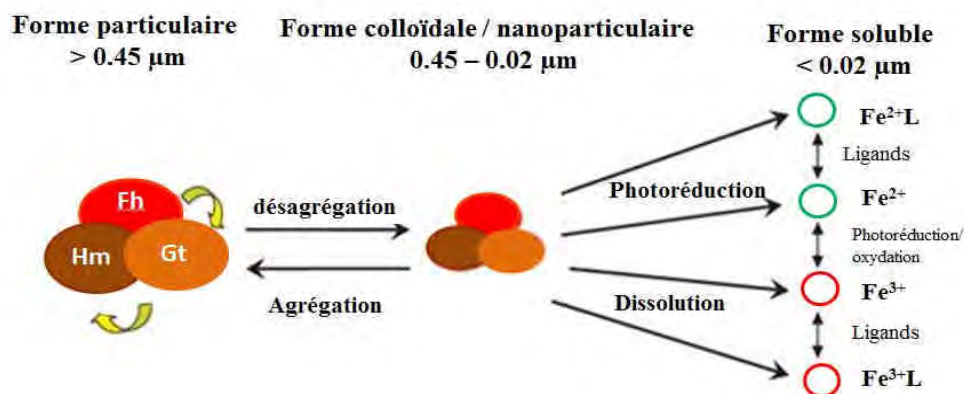


Figure II-16. Interactions et transformations entre le fer soluble, colloïdal et particulaire (oxyhydroxydes) dans les eaux de surface. Les flèches jaunes montrent les transformations entre les différentes phases minérales : ferrihydrite (Fh), hématite (Hm) et Goéte (Gt) [Raiswell and Canfield, 2012].

v) Schéma de synthèse

La Figure II-17 résume la complexité de la spéciation physico-chimique du Fe et fait apparaître les processus à l'origine de la dynamique existant entre les différentes fractions de Fe détaillées dans les paragraphes précédents.

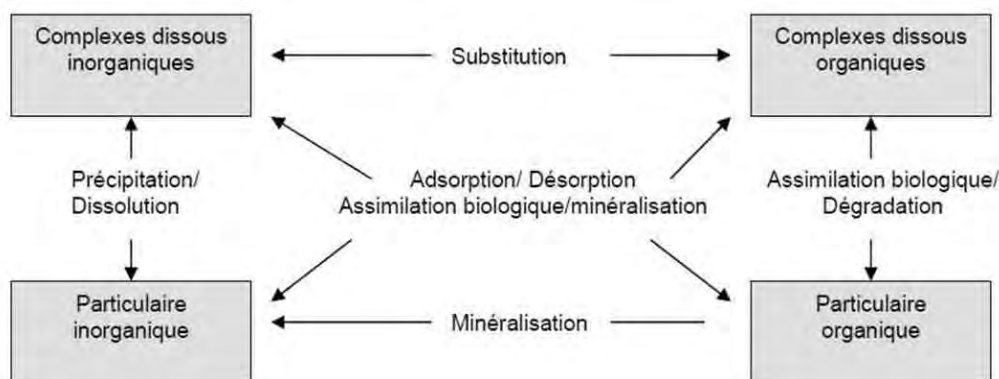


Figure II-17. Schéma synthétisant les différentes formes physico-chimiques du fer ainsi que les processus permettant le transfert d'une fraction à une autre [Ussher et al., 2004]

II.4. Temps de résidence du Fer :

Le temps de résidence du fer τ_{Fer} dans un réservoir est le temps moyen qui s'écoule entre son entrée et sa sortie du réservoir (qui se fait via la chute des particules si le réservoir est l'océan global). Il s'agit donc du temps nécessaire pour que ce fer soit renouvelé dans le réservoir. Lorsque le système est à l'état stationnaire, τ_{Fer} est défini comme le rapport entre la quantité de fer (dissous, particulaire ou total) présent au sein d'un réservoir donné (Q_{Fe}) et le flux total d'apport (ou d'export) de fer à ce réservoir (Σ_{Flux}) :

$$\tau_{\text{Fer}} = \frac{Q_{\text{Fe}}}{\Sigma_{\text{Flux entrant}}} = \frac{Q_{\text{Fe}}}{\Sigma_{\text{Flux sortant}}} \quad (\text{I.4})$$

Plus le temps de résidence sera long et plus le fer aura tendance à être stocké dans le réservoir et moins les réserves seront impactées par une variation temporaire des flux. Inversement, plus le temps de résidence sera court, moins il sera stocké, et plus il sera sensible à la moindre variation de flux dans l'océan.

On définit également le temps de résidence « partiel » du fer comme étant le temps de résidence estimé par rapport à l'un des flux entrant ou sortant dans le réservoir, par exemple par rapport au flux de fer apporté par les poussières atmosphériques ou par rapport au flux de fer dissous apporté par les processus de dissolution et désorption du fer depuis les particules. Ce temps de résidence partiel représente le temps de résidence du fer dans le cas hypothétique où il y aurait un seul flux entrant ou sortant du réservoir. Plus le temps de résidence par rapport à un flux est court, plus ce flux exerce un contrôle important sur la quantité de fer présente dans le réservoir.

II.4.I. Temps de résidence au sein de l'océan global :

Les temps de résidence globaux de l'océan peuvent être estimés en considérant que la surface de l'océan global est $\sim 3,57 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$ ¹. Ainsi, en considérant l'océan de surface moyen comme étant la couche d'océan comprise entre la surface et 100 mètres de profondeur, **le temps de résidence global du fer dissous en surface a été estimé entre 10 jours et 1 mois** [Turner and Hunter, 2001]. En considérant l'océan moyen profond comme la fraction de l'océan comprise entre 100 et 4000 mètres, le temps de résidence global du fer dissous **dans l'océan profond a été estimé entre 15 et 41 ans** [Brewer and Spencer, 1975; Turner and Hunter, 2001] et peut aller jusqu'à 200 ans [Bewers and Yeats, 1977; Boyd and Ellwood, 2010]. Or les masses d'eaux profondes mettent en moyenne 1000 ans pour faire le tour des océans. Compte tenu de la différence des échelles temporelles, dans le cadre du fer, on ne peut alors pas appliquer le concept de temps de résidence à l'échelle globale. Par conséquent, le cycle biogéochimique du fer dans un bassin, comme par exemple l'océan Atlantique Nord, est indépendant et entièrement séparé d'un autre bassin, comme par exemple l'océan Pacifique Nord.

¹ Calcul réalisé en supposant que le rayon de la Terre est de 6 371,137 km et que les océans recouvrent 70% de la surface terrestre.

II.4.2. Temps de résidence du fer dans les différents bassins océaniques :

Compte tenu de l'inégale distribution géographique des différentes sources de fer à l'océan et de l'inégale distribution de la production primaire à la surface de l'océan, le temps de résidence du fer varie d'un bassin à l'autre. L'océan Pacifique étant le plus grand des bassins océaniques, ses eaux centrales sont alors isolées des poussières atmosphériques d'origine lithogéniques, et des marges océaniques. Ainsi, la production biologique au sein de ce bassin est plus faible que dans les autres bassins, notamment l'océan Atlantique. Une plus faible production biologique à la surface de l'océan engendre un plus faible terme de retrait par scavenging. Par conséquent, les temps de résidence du fer dans les eaux profondes du bassin Pacifique devraient être plus longs que dans les autres bassins, tels que l'océan Atlantique.

La Table II.3 présente l'ensemble des temps de résidence estimés dans la littérature dans les bassins Atlantique et Pacifique. Ainsi en surface, le fer dissous aurait un temps de résidence compris entre 17 jours et 10 ans dans l'océan Atlantique [*Jickells, 1999; Sarthou et al., 2003; Croot et al., 2004; Bergquist and Boyle, 2006b; Bergquist et al., 2007; Weber et al., 2007; Ussher et al., 2013*] et un temps de résidence compris entre 130 jours et 13 ans [*Landing and Bruland, 1987; Boyle et al., 2005*] dans l'océan Pacifique. On remarque que les temps de résidence du fer dissous sont similaires dans les deux bassins, et en moyenne supérieurs au temps de résidence global en surface [*Turner and Hunter, 2001*]. Le fer total en surface aurait un temps de résidence compris entre 6 jours et 18 jours dans l'océan Atlantique [*Jickells, 1999; Croot et al., 2004*] alors que dans l'océan Pacifique il serait de 150 jours [*Slemons et al., 2010*]. Peu de temps de résidence ont été estimés en ce qui concerne le fer particulaire dans les eaux de surface, il a néanmoins été estimé dans l'océan Pacifique comme variant entre 62 et 220 jours [*Landing and Bruland, 1987*]. Globalement, en surface la durée de vie du fer particulaire est beaucoup plus courte que celle du fer dissous, ce qui s'explique par la chute des particules qui sortent beaucoup plus vite du réservoir que le fer dissous.

En ce qui concerne le temps de résidence du fer dissous dans les eaux profondes, il serait de l'ordre de 140 ± 100 ans dans l'océan Atlantique Sud [*Bergquist et al., 2007*], de l'ordre de 270 ± 140 ans dans l'océan Atlantique Nord [*Bergquist and Boyle, 2006b*] et compris entre 70 et 200 ans dans l'océan Pacifique Nord [*Bruland et al., 1994; Johnson et al., 1997*]. Ces différences d'échelles temporelles entre les trois bassins illustrent bien le fait qu'ils sont indépendants les uns des autres. Il faut également souligner la différence d'ordre de grandeur du temps de résidence du fer dissous entre la surface (de quelques jours) et les eaux profondes (de quelques années). Concernant le fer particulaire, comme dans le cas des eaux de surface, il y a très peu d'estimations présentes dans la littérature. Il a été estimé à 100 jours dans les eaux Subantarctiques situées au sud est de la Nouvelle-Zélande [*Frew et al., 2006*] et serait alors du même ordre de grandeur que son temps de résidence en surface.

Table II.3. Table de données de temps de résidence trouvées dans la littérature, pour le fer total (TFe), le fer particulaire (PFe) et pour le fer dissous (DFe).

	Temps de résidence TFe	Temps de résidence PFe	Temps de résidence DFe	Région	Référence	
SURFACE	150 jours	62-220 jours	2-13 ans 130 jours or 1/2 année	Océan Pacifique		
				Océan Pacifique Equatorial	Slemons et al., 2010	
				Océan Pacifique	Landing and Bruland, 1987	
					Océan Atlantique	
	6-62 jours			Océan Atlantique	Croot et al., 2004	
	18 jours			Mer des Sargasses	Jickells, 1999	
				280 jours à 10.5 ans	Océan Atlantique	Croot et al., 2004
				17 ±9 à 28 ± 16 jours	Océan Atlantique Est	Sarthou et al., 2003
				<3 ans	Station BATS (Bermuda Atlantic Time Series)	Weber et al., 2007
				1.5-5 mois ±50%	Océan Atlantique Nord	Bergquist and Boyle, 2006
				0.4-2.7 ans	Océan Atlantique Tropical Nord et Subtropical	Ussher et al., 2013
				14 mois ±50%	Océan Atlantique sud	Bergquist et al., 2007
				>5 ans	Gyre Océan Atlantique Sud	Ussher et al., 2013
			214 - 291 jours	Mer des Sargasses	Jickells, 1999	
EAUX PROFONDES	100 jours		70-100 ans 200 ans	Océan Pacifique		
				Eaux Subantarctiques - Sud Est de la Nouvelle Zélande	Frew et al., 2006	
				Océan Pacifique Nord	Bruland et al., 1994	
				Océan Pacifique Nord	Johnson et al., 1997	
				Océan Atlantique		
			270 ± 140 ans	Océan Atlantique Nord	Bergquist and Boyle, 2006	
			140 ± 100 ans	Océan Atlantique Sud	Bergquist et al., 2007	
		5 ans	Eaux Anoxiques du Fjord Framvaren	Landing and Westerlund, 1988		

II.5. Le cycle biogéochimique du fer dans l'océan : synthèse

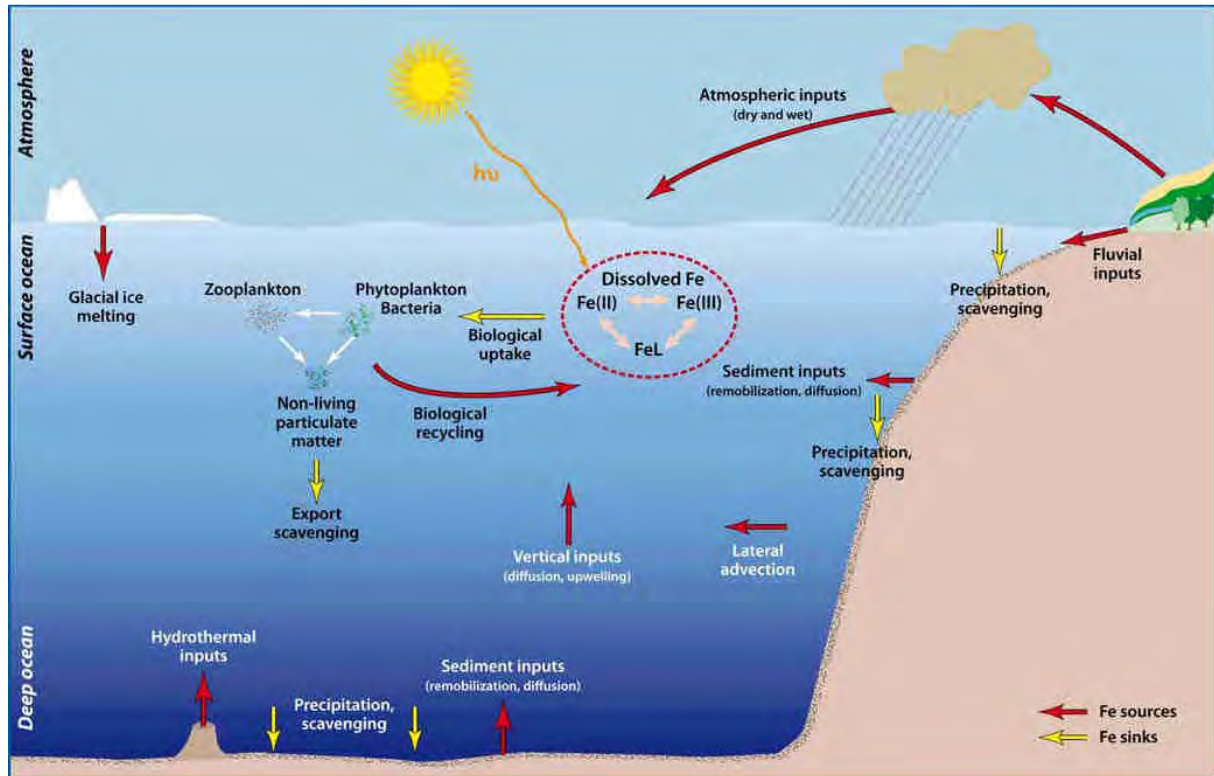


Figure II-18. Schéma simplifié du cycle biogéochimique du fer faisant ressortir les principales sources et puits de fer, ainsi que les différentes transformations que peut subir cet élément au sein de la colonne d'eau [Sarthou, 2009]

La figure ci-dessus synthétise les connaissances actuelles à propos du cycle biogéochimique du fer, et qui viennent d'être détaillées dans cette section. Cependant, il reste beaucoup d'inconnues ou d'imprécisions trop importantes à propos de ce cycle, notamment à propos des principales sources de fer dissous qui restent encore à mieux quantifier. De plus, lorsque ces sources sont étudiées, les auteurs s'intéressent en général uniquement à l'apport de fer dissous dans la colonne d'eau, et non pas à l'apport de fer particulaire. Pourtant, nous avons vu que les interactions entre les différentes formes du fer sont fortes, et il serait intéressant de connaître les flux de fer dans sa forme particulaire, qui serait via les processus de réduction, dissolution et désorption, susceptible d'apporter du fer biodisponible dans la colonne d'eau. Il serait également intéressant de comprendre comment les échanges entre les différentes phases du fer se réalisent dans la colonne d'eau, comment et dans quelle proportion le fer est transféré de la phase particulaire à la phase dissoute.

Afin d'essayer de mieux contraindre le cycle du fer dans l'océan, nous nous intéressons dans ce manuscrit de thèse à ses isotopes. La section suivante présente ainsi l'intérêt que constituent les isotopes du fer pour apporter de nouvelles connaissances à propos du cycle biogéochimique du fer dans l'océan.

III. ISOTOPES DU FER DANS L'OCEAN

Lorsqu'un élément participe à une transformation physique, chimique ou biologique, il est possible que l'abondance relative des isotopes de cet élément soit modifiée. On dit alors que celui-ci a subi un fractionnement isotopique. L'étude des isotopes du fer au sein de l'océan devrait permettre dans un premier temps l'évaluation des fractionnements induits par ces transformations, puis dans un second temps, de retrouver les transformations que cet élément aura pu subir au cours de son parcours. L'étude des isotopes du fer dans l'océan devrait ainsi permettre de retracer son histoire jusqu'à sa source. Dans cette partie, les notions d'isotopie du fer et de fractionnement isotopique seront introduites. Ensuite, les compositions isotopiques connues des sources de fer à l'océan ainsi que les rares données existantes dans l'océan seront présentées. Pour finir cette partie, un bilan des fractionnements isotopiques du fer induits par les nombreux processus qui pourraient intervenir au sein de l'océan sera présenté.

III.I. Les isotopes du fer : Définition

Le mot isotope nous vient du grec iso pour « *même* » et de topos pour « *lieu* » parce que les isotopes d'un même élément chimique sont positionnés dans la même case du tableau de Mendeleïev. Chaque isotope correspond à un atome d'un élément qui diffère par sa masse atomique. Cette différence de masse est liée seulement à une variation du nombre de neutrons dans le noyau de l'élément, le nombre de protons restant identique. Les isotopes d'un élément peuvent être plus ou moins nombreux.

Ainsi le fer possède 6 isotopes allant de la masse 54 à la masse 60, mais seuls quatre d'entre eux sont stables¹ et présents sur Terre à l'état naturel : le ⁵⁴Fe, le ⁵⁶Fe, le ⁵⁷Fe et le ⁵⁸Fe. Leurs abondances respectives sont de 5.80%, 91.71%, 2.20% et 0.28% (cf Figure III-I).

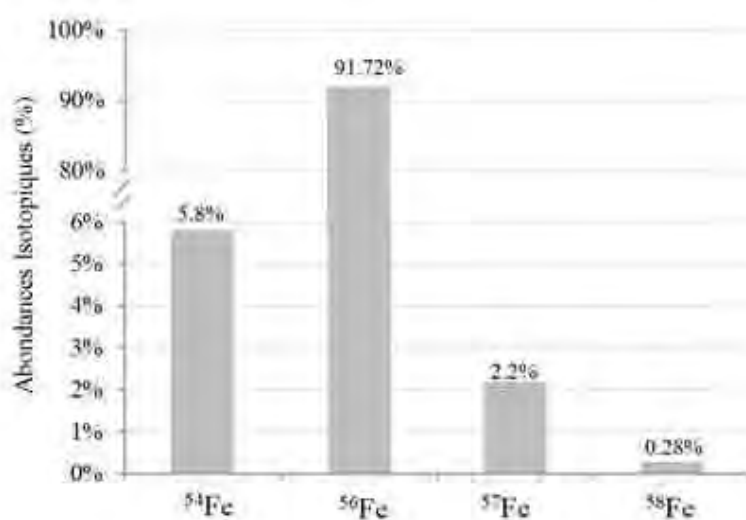


Figure III-I. Abondances relatives des isotopes stables du fer présents sur Terre, exprimées en pourcentage.

¹ Un isotope stable est un isotope qui ne se désintègrera pas par radioactivité (isotope radioactif) et qui n'est pas le produit de la désintégration d'un élément « père » (dans ce cas on parle d'isotope radiogénique).

La composition isotopique du fer d'un échantillon peut être exprimée par la notation $\delta^{56}\text{Fe}$ ou $\delta^{57}\text{Fe}$. Dans ce manuscrit, elle sera toujours exprimée en $\delta^{56}\text{Fe}$. La composition isotopique du fer $\delta^{56}\text{Fe}$ est la déviation exprimée en pour mille (‰) du rapport $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ mesuré dans l'échantillon par rapport à celui d'une référence (cf Equation 1.5). Cette référence varie selon les études. En général, la communauté utilise le standard isotopique de fer certifié nommé IRMM-14 [Taylor et al., 1993]. Cependant, certains auteurs préfèrent la composition isotopique des roches ignées dont leur composition isotopique calculée relativement à l'IRMM est $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM}} = 0.09 \pm 0.05\text{‰}$ [Beard et al., 2003a]. Ici la composition isotopique du fer sera toujours exprimée relativement au standard certifié qu'est l'IRMM-14.

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left[\frac{(^{56}\text{Fe}\backslash^{54}\text{Fe})_{\text{échantillon}}}{(^{56}\text{Fe}\backslash^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (1.5)$$

Si on souhaite exprimer la composition isotopique du fer en $\delta^{57}\text{Fe}$, il suffit de remplacer ^{56}Fe par ^{57}Fe dans l'équation 1.5. Les fractionnements isotopiques du fer, comme pour de nombreux éléments, sont dépendants de la masse [Urey, 1947]. Nous ne traiterons alors pas dans ce manuscrit les fractionnements indépendants de la masse. Les relations qui lient l'intensité des fractionnements aux écarts de masse sont appelées lois de fractionnement isotopiques dépendants de la masse. Ces lois peuvent être de type linéaire, puissance ou exponentielle. La loi utilisée le plus couramment pour décrire fidèlement les fractionnements observés est la loi exponentielle. Elle est exprimée par l'équation 1.6 où M_i est la masse molaire de l'isotope i et $\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{A ou B}}$ est le rapport du nombre d'isotopes dans le réservoir A ou B lors d'une transformation de type $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. Le facteur f est le coefficient fractionnement de masse, indépendant de la masse, pour cette loi exponentielle.

$$\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{A}} \cong \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{B}} \cdot \left[\frac{M(56)}{M(54)}\right]^f \quad (1.6)$$

Par conséquent, on peut toujours déduire le $\delta^{57}\text{Fe}$ à partir du $\delta^{56}\text{Fe}$ et inversement. Expérimentalement on a mesuré le rapport $\delta^{56}\text{Fe}\backslash\delta^{57}\text{Fe} \sim 0.68$ [Roe et al., 2003].

III.2. Principes de fractionnement des isotopes stables du fer

Lorsque le fer subit une transformation physique, chimique ou biologique, cette transformation peut s'accompagner d'un fractionnement isotopique quantifié à l'aide du facteur de fractionnement α . Pour un équilibre chimique $A \rightleftharpoons B$ ou une transformation irréversible $A \rightarrow B$, le facteur de fractionnement isotopique α_{A-B} est défini de la façon suivante :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{{}^{54}\text{Fe}_A/{}^{56}\text{Fe}_A}{{}^{54}\text{Fe}_B/{}^{56}\text{Fe}_B} = \frac{1000 + \delta^{56}\text{Fe}_A}{1000 + \delta^{56}\text{Fe}_B} \cong 1 + \frac{\delta^{56}\text{Fe}_A - \delta^{56}\text{Fe}_B}{1000} \quad (1.7)$$

R est le rapport du nombre d'isotopes. Cette équation induit que si $\alpha_{A-B} = 1.001$, alors A et B sont fractionnés de 1‰. Pour les isotopes du fer, α_{A-B} est toujours très proche de l'unité, par conséquent on obtient l'expression suivante du « fractionnement » $\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B}$:

$$1000 \cdot \ln(\alpha_{A-B}) \cong 1000 \cdot (\alpha_{A-B} - 1) = \delta^{56}\text{Fe}_A - \delta^{56}\text{Fe}_B = \Delta^{56}\text{Fe}_{A-B} \quad (1.8)$$

Ces fractionnements peuvent se produire dans différentes conditions et les modèles qui en découlent vont alors être plus ou moins complexes. Ainsi, dans le reste de cette partie nous allons reprendre les bases théoriques des différents types de fractionnement. Il existe deux types de fractionnements, les fractionnements cinétiques et les fractionnements thermodynamiques (aussi appelés fractionnements à l'équilibre).

III.2.1. Les fractionnements cinétiques

Lorsqu'une réaction chimique ou un changement de phase se déroule de façon irréversible ou que la réaction inverse n'est pas significative (trop lente par exemple), $A \rightarrow B$, on parle de fractionnements cinétiques. Dans ce type de fractionnements, il a été observé que les isotopes légers réagissent plus vite que les isotopes lourds. En effet, plus un isotope est léger plus la fréquence de vibration de ses liaisons chimiques sera grande, et moins ses liaisons seront stables [Urey, 1947]. Les isotopes les plus légers réagissent alors plus vite et seront enrichis dans les produits de réaction chimique.

La vitesse de déplacement des molécules est un paramètre important dans ce type de réactions. En effet, pour une même énergie cinétique¹, les molécules contenant les atomes les plus légers auront une vitesse de réaction plus importante que celles contenant des isotopes lourds. Par conséquent, les molécules contenant les isotopes légers auront une fréquence de collision plus grande, et auront alors une plus forte probabilité d'être impliquées dans les réactions cinétiques.

Par conséquent, les fractionnements isotopiques engendrent des faibles valeurs de δ dans les produits, c'est-à-dire des produits plus légers que les réactifs.

¹ Equation de l'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$, où m est la masse de la molécule et v sa vitesse.

III.2.2. Les fractionnements thermodynamiques ou fractionnements à l'équilibre

Dans le cas d'une réaction réversible, l'équilibre chimique est atteint lorsque les deux réactions se compensent ($A \rightleftharpoons B$). Les quantités de produits et de réactifs atteignent alors une valeur stationnaire, ou très lentement variable. Dans ce cas, les compositions isotopiques des produits et réactifs sont constantes. On parle d'équilibre isotopique. Cependant, ces compositions isotopiques ne sont pas nécessairement égales, car l'isotope léger n'est pas favorisé au même degré au cours des deux réactions. La Figure III-2 illustre l'effet sur la composition isotopique d'un élément δ^iE en fonction de l'état d'avancement d'une réaction irréversible dans un premier temps puis dans le cas d'une réaction réversible.

Dans le cas d'une réaction réversible où le fractionnement est thermodynamique, avant que le stade d'équilibre isotopique soit atteint, on dit qu'il y a eu échange isotopique. Cet échange permet alors de tracer l'échange de matière qu'il y a pu y avoir entre les deux phases, bien qu'il n'y ait pas de flux net (flux estimé seulement à partir des quantités).

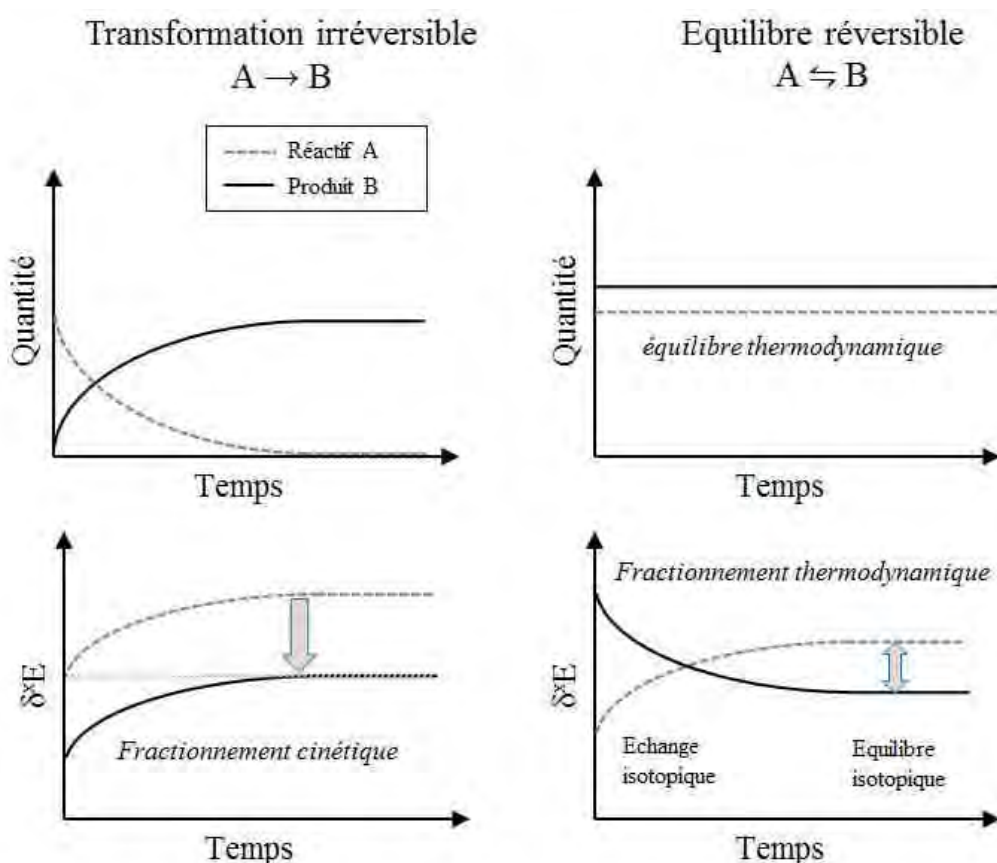


Figure III-2. Effet de la réversibilité sur les fractionnements isotopiques entre un réactif A et un réactif B. Pendant la réaction irréversible, les fractionnements isotopiques α_{A-B} sont dus aux effets cinétiques. La composition isotopique du produit B à la fin de la réaction sera celle du réactif A au début de la réaction, à condition que la réaction soit totale. Pendant la réaction réversible (équilibre thermodynamique), l'échange isotopique permet d'atteindre un équilibre isotopique qui est déterminé par les fractionnements thermodynamiques [Roy-Barman and Jeandel, 2011].

III.2.3. Evolution de la signature isotopique durant une réaction chimique

Au cours d'une réaction induisant un fractionnement isotopique, le facteur de fractionnement α_{A-B} détermine la relation entre les rapports isotopiques des réactifs A et des produits B à un instant donné. Cependant, il ne permet pas de prédire l'évolution des signatures isotopiques durant toute la durée de la réaction. En effet, cette évolution dépend du degré d'avancement de la réaction, du renouvellement éventuel des réactifs et/ou de la sortie éventuelle des produits. Soit une transformation irréversible $A \rightarrow B$, avec α_{A-B} définie par l'équation I.7. A l'état initial 0, seul le composé A est présent et il a un rapport isotopique $R_A^0 = (\delta^{56}\text{Fe} / \delta^{54}\text{Fe})_A$. On souhaite déterminer les rapports isotopiques R_A^F et R_B^F , où R_B^F est le rapport isotopique du produit B à un moment donné, et F est la fraction de réactif A restante, et représente alors l'état d'avancement de la réaction. L'évolution des rapports et compositions isotopiques est déterminée dans 3 cas : dans le cas où i) La réaction est complète, ii) La réaction est incomplète mais un équilibre isotopique s'est établi et iii) La réaction est incomplète et il n'y a pas d'équilibre entre les produits et les réactifs.

i) Cas de la réaction complète

Comme illustré dans la Figure III-2 (Transformation irréversible), lorsque la réaction est complète, l'intégralité du composé A présent initialement s'est transformée en B :

$$R_B^{\text{final}} = R_A^0 \quad \text{et donc} \quad \delta_B^{\text{final}} = \delta_A^0 \quad (I.9)$$

ii) Cas de la réaction incomplète avec équilibre isotopique atteint (ou Système fermé à l'équilibre)

Ici la réaction est incomplète mais A et B restent en équilibre isotopique tout au long de la réaction. On est dans le cas d'un système clos à l'équilibre. On note F la fraction du réactif A qui n'a pas été transformée en B, et donc la fraction restante de A. Le produit et le réactif restent en contact. La relation entre R_A^F et R_B^F est donnée par la définition de α_{A-B} . Le réactif à l'état initial 0 est équivalent au mélange du produit formé et du réactif restant d'où l'équation de conservation de la masse suivante :

$$R_A^0 = F.R_A^F + (1 - F).R_B^F \quad (I.10)$$

Par conséquent, l'évolution des rapports est donnée par :

$$\begin{cases} R_A^F = \frac{R_A^0}{F + \frac{1-F}{\alpha_{A-B}}} \\ R_B^F = \frac{R_A^0}{\alpha_{A-B}F + (1-F)} \end{cases} \quad (I.11)$$

A partir de l'équation I.7, et en tenant compte du fait que α_{A-B} est proche de 1 et que $\alpha_{A-B} = 1/\alpha_{B-A}$ on obtient :

$$\begin{cases} \delta_A^F \cong \delta_A^0 - (1-F).(\alpha_{A-B} - 1).1000 \\ \delta_B^F \cong \delta_A^0 + F.(\alpha_{B-A} - 1).1000 \end{cases} \quad (I.12)$$

Les compositions isotopiques des réactifs et substrats (δ) lorsqu'il reste la quantité F de réactif A peuvent être exprimées en fonction des fractionnements (Δ), grâce à l'équation I.8 :

$$\begin{cases} \delta_A^F \cong \delta_A^0 - (1 - F) \cdot \Delta_{B-A} \\ \delta_B^F \cong \delta_A^0 + F \cdot \Delta_{B-A} \end{cases} \quad (\text{I.13})$$

iii) Cas de la réaction incomplète sans équilibre isotopique (ou Système ouvert)

De nombreuses réactions de fractionnement se font hors équilibre isotopique avec un fractionnement isotopique cinétique et/ou des systèmes ouverts. C'est notamment le cas des réactions biologiques qui peuvent occasionner des fractionnements résultant essentiellement de processus cinétiques, car beaucoup de réactions biologiques se font hors équilibre. C'est également le cas, par exemple, des réactions de précipitation d'un minéral dans une solution où le produit de la réaction est immédiatement isolé du système et ne réagit pas avec le substrat.

Dans le cas d'un processus purement cinétique où la réaction unidirectionnelle est $A \rightarrow B$, on a deux réactions parallèles. La première préférera l'isotope léger nommé I, la seconde préférera l'isotope lourd appelé L. Chacune de ces réactions est caractérisée par des constantes cinétiques différentes et $k_I > k_L$. Au cours du temps la quantité d'isotopes légers et lourds évolue de la façon suivante :

$$\begin{cases} \frac{d[I]}{dt} = -k_I \cdot [I] \\ \frac{d[L]}{dt} = -k_L \cdot [L] \end{cases} \quad (\text{I.14})$$

En faisant le rapport des deux équations et en notant $k_I/k_L = \alpha_{A-B}$, il vient que :

$$\frac{[L]}{[I]} = \frac{[L_0]}{[I_0]} \cdot \frac{[L]}{[I]}^{\alpha_{A-B}-1} \quad (\text{I.15})$$

Enfin, en notant que $F = [I]/[I_0]$ est la fraction restante d'éléments n'ayant pas réagi et $R = [L]/[I]$, on obtient finalement le rapport du réactif suivant :

$$R_A^F = R_A^0 \cdot F^{\frac{1}{\alpha_{A-B}}-1} \quad (\text{I.16})$$

Le produit instantané, que l'on peut également appeler incrément de B, formé au moment où la fraction restante des réactifs est A a alors le rapport suivant :

$$R_B^{\text{instantané}} = \frac{R_A^0}{\alpha_{A-B}} \cdot F^{\frac{1}{\alpha_{A-B}}-1} \quad (\text{I.17})$$

Si à chaque instant une quantité de B est produite avec le rapport R_B , le rapport du produit total formé ou en d'autres termes le rapport $R_B^{\text{cumulé}}$ de la quantité cumulée de B n'est pas identique à celui du rapport instantané. $R_B^{\text{cumulé}}$ peut être déduit de l'équation de conservation de la masse I.10 :

$$R_B^{\text{cumulé}} = R_A^0 \cdot \frac{1 - F^{1/\alpha_{A-B}}}{1 - F} \quad (\text{I.18})$$

L'équation I.15 peut être exprimée de la façon suivante :

$$\ln(R_A^F) = \ln(R_A^0) + \left(\frac{1}{\alpha_{A-B}} - 1\right) \cdot \ln(F) \quad (I.19)$$

En introduisant le δ exprimé dans l'équation I.5, on obtient :

$$\ln\left(1 + \frac{\delta_A^F}{1000}\right) - \ln\left(1 + \frac{\delta_A^0}{1000}\right) = \left(\frac{1}{\alpha_{A-B}} - 1\right) \cdot \ln(F) \quad (I.20)$$

Or $\delta \ll 1000$, par conséquent on arrive à :

$$\begin{cases} \delta_A^F \cong \delta_A^0 - \Delta_{A-B} \cdot \ln(F) \\ \delta_B^{\text{instantané}} \cong \delta_A^0 - \Delta_{A-B} \cdot (1 + \ln(F)) \\ \delta_B^{\text{cumulé}} \cong \delta_A^F + \Delta_{A-B} \cdot \frac{\ln(F)}{1-F} \end{cases} \quad (I.21)$$

On parle ici de **Distillation de Rayleigh**. Des rapports isotopiques extrêmes sont obtenus quand F tend vers 0. La différence entre fractionnement à l'équilibre et le processus de Rayleigh est donc d'autant plus forte que F est faible. La figure ci-dessous illustre les différences entre les fractionnements dans un système clos à l'équilibre et dans le cas de la distillation de Rayleigh.

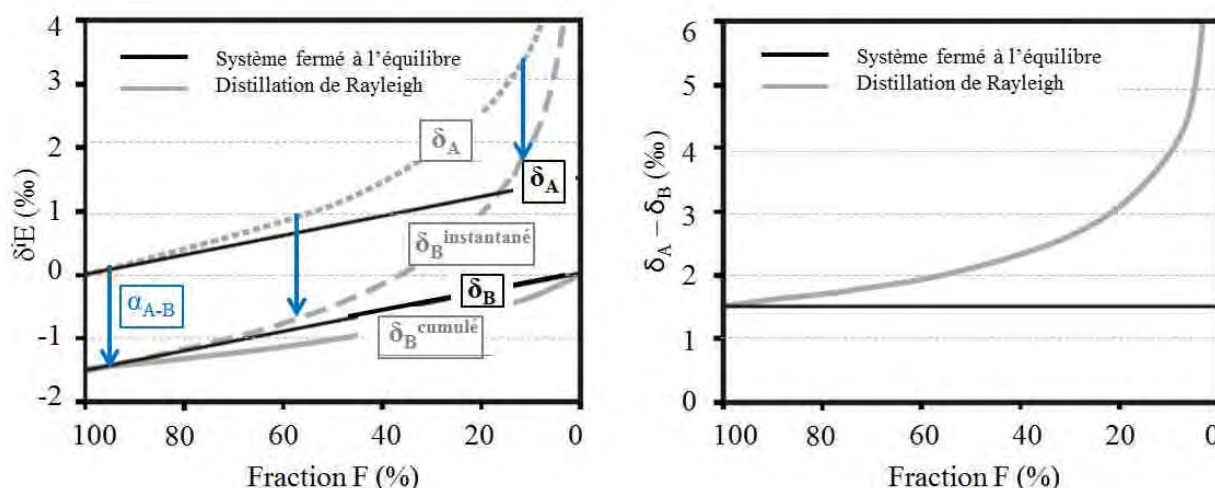


Figure III-3. Comparaison entre les fractionnements isotopiques produits dans un système fermé à l'équilibre et pendant la distillation de Rayleigh. Ici A est le produit et B le réactif et on regarde l'évolution de leur propriété au cours de la transformation de A en B, F étant la fraction de A restante exprimé en %. La composition isotopique de l'élément, δE (‰), est représentée sur l'axe des ordonnées du graphique de gauche. Sur ce graphique, les droites noires en trait plein représentent les contraintes imposées par un système fermé à l'équilibre où A et B sont constamment maintenus en équilibre isotopique. Les lignes grises modélisent la distillation de Rayleigh. Le produit B est instantanément isolé des échanges isotopiques avec A après sa formation, produisant ainsi des variations isotopiques plus importantes que dans le cadre d'un système fermé à l'équilibre. Les δE de la phase A restante sont représentées en petits tirets, celles du produit B instantané avec des longs tirés, et le produit B cumulé et représenté par la ligne grise en trait plein. La différence des compositions isotopiques, $\delta_A - \delta_B$ (‰), est représentée sur l'axe des ordonnées du graphique de droite. Elle est constante pour les fractionnements dans un système fermé à l'équilibre (ligne noire). En revanche, cette différence isotopique varie pendant le fractionnement de Rayleigh (ligne grise incurvée), même pour un facteur de fractionnement α_{A-B} constant (qui reflète alors les conditions d'équilibre). Ce facteur de fractionnement constant est représenté par les flèches bleues [Johnson et al., 2004].

III.3. Composition isotopique des sources de fer à l'océan

Dans le but de comprendre les distributions des compositions isotopiques de fer dans l'océan, il est nécessaire dans un premier temps de s'intéresser aux variations des compositions isotopiques des sources potentielles. Dans les paragraphes qui suivent, un état des lieux détaillé des signatures mesurées dans les différents réservoirs terrestres est présenté. Il est à noter que les progrès de la spectrométrie de masse à source plasma (ICPMS) avec notamment l'avènement des ICPMS à multi-collection (MC-ICPMS) au début des années 2000 ont permis de mettre en évidence des variations naturelles allant jusqu'à 10‰ [Rouxel *et al.*, 2008a; Ilina *et al.*, 2013].

III.3.1. Composition isotopique du Fer dans la croûte continentale :

Le fer est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre [Wedepohl, 1995]. Par conséquent, c'est dans ce réservoir que sa composition isotopique a été le plus mesurée à l'heure actuelle. La croûte continentale est essentiellement composée de roches ignées ou magmatiques, et en plus faible proportion (5%) de roches sédimentaires.

Les roches ignées, qui se forment à partir du refroidissement du magma, constituent la majeure partie des roches continentales et océaniques. Les roches magmatiques les plus courantes sont les granitoïdes (95% des roches plutoniques, soit les roches issues de magma refroidissant en profondeur) et les basaltes (90% des roches volcaniques, soit les roches issues de magma refroidissant en surface). La compilation d'une centaine de mesures de différentes roches ignées a mis en évidence de faibles variations de la composition isotopique du fer, comme présenté sur la figure ci-dessous [Beard *et al.*, 2003a]. La signature moyenne de toutes ces roches est $0.09 \pm 0.2 \text{ ‰}$ (2SD, $n=142$). Ainsi il est possible de supposer l'ensemble des roches ignées en tant que réservoir homogène.

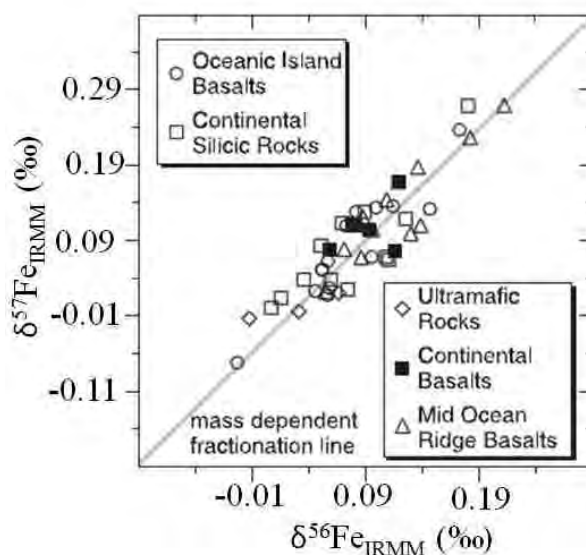


Figure III-4. Représentation graphique des valeurs de $\delta^{57}\text{Fe}$ en fonction des $\delta^{56}\text{Fe}$ pour les roches ignées (modifiée de Beard *et al.*, 2003b).

D'autres études, utilisant des techniques plus précises et prenant en compte les roches sédimentaires, ont montré qu'une centaine de roches ignées étaient isotopiquement hétérogènes, permettant d'estimer la composition isotopique moyenne de la croûte continentale à $\delta^{56}\text{Fe} = 0.07 \pm 0.02 \text{ ‰}$ [Poitrasson and Freyrier, 2005; Poitrasson, 2006]. Dans la suite de ce manuscrit la croûte continentale sera supposée homogène et ayant pour signature cette valeur.

III.3.2. Composition isotopique du Fer dans les poussières atmosphériques :

Les dépôts de poussières désertiques seraient le type prédominant de dépôt atmosphérique pour l'océan global [Jickells *et al.*, 2005]. C'est alors tout naturellement que les campagnes de mesures de composition isotopique du fer des aérosols se sont majoritairement focalisées sur des échantillons de poussières d'origine continentale. Une synthèse de ces travaux est proposée dans la Table III.I. L'ensemble de ces échantillons d'aérosols et de poussières continentales donne une composition isotopique de $\delta^{56}\text{Fe} = 0.00 \pm 0.12 \text{ ‰}$ qui est considérée comme très proche de la valeur crustale.

Les aérosols d'origine anthropique et émissions industrielles donnent quant à eux du fer légèrement plus lourd avec une signature moyenne de $0.18 \pm 0.28 \text{ ‰}$ [2SD, Flament *et al.*, 2008; Majestic *et al.*, 2009a, 2009b]. Bien que l'écart à la valeur crustal ne soit pas significatif compte tenu des incertitudes, ce résultat laisse présager que les aérosols peuvent avoir des compositions isotopiques plus variées.

On a vu dans la section II.2.1, que les cendres volcaniques et poussières cosmiques pouvaient constituer dans une moindre mesure, une fraction des aérosols atmosphériques. Leur composition isotopique en fer, elle n'a pas encore été mesurée. Cependant, la signature du fer a été mesurée dans des micrométéorites que nous avons assimilées aux poussières cosmiques. Elles présentent des compositions isotopiques de fer extrêmement lourdes de l'ordre de $23 \pm 14 \text{ ‰}$ (2SD, $n=44$, Engrand *et al.*, 2005; Taylor *et al.*, 2005). Comme ces échantillons ont subi un chauffage intense au moment de leur entrée dans l'atmosphère et qu'ils ont été prélevés au fond d'un puits d'eau au pôle sud, ces micrométéorites réfractaires de masse comprises entre 40 et 300 μg ont probablement coulé rapidement et libéré très peu de fer biodisponible pour les producteurs primaires.

Récemment, des mesures ont été réalisées au-dessus de l'océan, notamment au niveau de l'Atlantique nord-est et au large des Bermudes. Ces prélèvements d'aérosols ont été effectués proche de la côte ($< 300 \text{ km}$) et leur signature isotopique est de $0.07 \pm 0.08 \text{ ‰}$ [Waeles *et al.*, 2007; Mead *et al.*, 2013]. Elle est indistincte de la signature crustale car il s'agit probablement de poussières du Sahara.

Ainsi donc, la composition isotopique du fer dans les aérosols fut supposée similaire à celle de la croûte terrestre [Beard *et al.*, 2003b]. Or les fractionnements isotopiques dus aux nombreux processus que subissent les aérosols au cours de leur transport, tels que les réactions photochimiques, ou le dépôt sec ou humide, n'ont pas été étudiés. Plus récemment, Radic (2011) a mesuré pour la première fois au cours de sa thèse deux échantillons d'aérosols prélevés dans l'océan ouvert, dans l'océan Pacifique Nord (entre l'équateur et Hawaï). Ces échantillons présentent des valeurs isotopiques lourdes de $0.30 \pm 0.08 \text{ ‰}$ et $0.46 \pm 0.08 \text{ ‰}$, et confirment ainsi une variabilité assez importante de la composition isotopique du fer dans les aérosols. Certes, ces deux mesures d'aérosols ne sont probablement pas représentatives de l'océan global, mais elles témoignent de la nécessité d'effectuer des mesures de composition isotopique du fer dans les aérosols marins de l'océan ouvert, afin de bien contraindre la source atmosphérique de fer à l'océan.

Table III.I. Données de compositions isotopiques de fer disponibles dans la littérature pour des échantillons d'aérosols.

Nature de l'échantillon	Lieu d'échantillonnage	Type de région	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	Incertitudes (2SD)	n	Références
poussière	désert de Mojave, CA, USA	continental	0.13	0.10	1	Fantle and DePaolo, 2004
poussière	désert de Sossusvlei, Namibie	continental	0.05	0.14	1	De Jong et al., 2007
poussière	Atlantique N.E. et Barbade	côtier	0.04	0.09	4	Waeles et al., 2007
Aérosols	Station Kosan, Corée du Nord	continental	0.015	0.13	12	Beard et al., 2003
Aérosols	Dunhuang, Chine	continental	-0.12	0.07	2	Beard et al., 2003
Aérosols	Washington DC, USA	continental	-0.09	0.05	2	Beard et al., 2003
Aérosols	Bermudes	côtier	0.10	0.11		Mead et al., 2013
Aérosols	Pacifique Nord	océanique	0.30	0.08	1	Radic, 2011
Aérosols	Pacifique Nord	océanique	0.46	0.08	1	Radic, 2011
Aérosols urbains	France	Urbaine	0.14	0.22	6	Flament et al., 2008
Aérosols urbains	Tempe, USA	Urbaine	0.15	0.07	7	Majestic et al., 2009a
Aérosols	Phoenix, USA	Suburbaine	-0.01	0.10	2	Majestic et al., 2009b
Aérosols	Phoenix, USA	Route	0.01	0.20	4	Majestic et al., 2009b
Aérosols	Phoenix, USA	Agricoles	-0.03	0.16	6	Majestic et al., 2009b
Emissions industrielles	France	Urbaine	0.47	0.36	18	Flament et al., 2008
Micrométéorites	Antarctique	Puits d'eau pôle Sud	29	10	31	Engrand et al., 2005
Micrométéorites	Antarctique	Puits d'eau pôle Sud	9	9	13	Taylor et al., 2005

III.3.3. Composition isotopique du Fer dans les sédiments :

Depuis que la source sédimentaire a été considérée comme une des sources de fer majeure à l'océan [Johnson *et al.*, 1999], il a été admis que le processus responsable du flux benthique de fer vers l'océan était la dissolution de fer par réduction bactérienne (voir section II.2.2). C'est alors naturellement que les premières mesures de composition isotopique de fer dans les sédiments et surtout dans les eaux interstitielles des sédiments se sont portées dans des environnements anoxiques où la respiration bactérienne est extrêmement présente. La Table III.2 présente ainsi une synthèse des mesures sédimentaires du $\delta^{56}\text{Fe}$ présentes dans la littérature.

Des expériences d'incubation ont montré que le Fe(II) produit par dissolution réductrice est généralement 0.5 à 2.0 ‰ plus léger que son substrat initial [Crosby *et al.*, 2007]. A l'équilibre isotopique, les expériences à partir d'oxydes de fer d'hématite, de goethite et de ferrihydrite montrent que le fer formé par réduction est léger avec des valeurs comprises $\delta^{56}\text{Fe}(\text{II})$ entre -1.05 et -3.99‰ [Crosby *et al.*, 2007; Beard *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2012]. Des valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ similaires ont été observées dans des régions anoxiques (-1.82 à -3.45 ‰) à la fois dans les eaux interstitielles [Bergquist and Boyle, 2006b; Severmann *et al.*, 2006, 2010; Homoky *et al.*, 2009] et dans l'eau de mer environnante. Ces résultats montrent que le fer dissous est diffusé depuis les eaux interstitielles vers la colonne d'eau. La signature sédimentaire de la réduction bactérienne du fer dans les sédiments se démarque alors des autres sources en apportant un fer dissous isotopiquement léger à l'océan. Elle serait comprise entre **-4.16 et -1.22 ‰**.

Cependant, des mesures de compositions isotopiques de fer dissous dans des environnements aux conditions oxiqes présentent des valeurs légèrement lourdes, comprises entre 0.09 et 0.16‰ dans les eaux interstitielles du plateau de la Mer Morte [Severmann *et al.*, 2008], de -0.01 à 0.12 ‰ dans les eaux interstitielles du plateau de l'île Crozet situé dans l'océan Austral [Homoky *et al.*, 2009], d'une valeur moyenne de 0.22 ± 0.18 ‰ dans les eaux interstitielles de la Marge du Cape en Afrique du Sud [Homoky *et al.*, 2013] et comprises entre 0.06 et 0.43 ± 0.08 ‰ dans les eaux de fond de la colonne d'eau situées au large de la Papouasie Nouvelle-Guinée [Radic *et al.*, 2011]. Ces mesures isotopiques d'eau de mer ont mené à proposer qu'un mécanisme de **Libération non réductrice du fer** ou « non-réductive dissolution » apporterait du fer dissous lourd, **entre -0.01 et 0.43 ‰**, au niveau des marges océaniques [Radic *et al.*, 2011]. Selon Homoky *et al.* [2013], la libération non réductrice du fer pourrait être liée à la dissolution de sulfures, d'oxydes et de minéraux silicatés, et/ou de plus, elles pourraient être attribuées aux produits d'érosion particulièrement abondants dans les régions volcaniques jeunes.

Parallèlement, les compositions isotopiques de fer ont également été mesurées dans les sédiments profonds. Ces sédiments présentent des compositions isotopiques variées comprises entre **-0.77 et 0.08 ± 0.13** [Fantle and DePaolo, 2004; Severmann *et al.*, 2006; Staubwasser *et al.*, 2006; Homoky *et al.*, 2013].

Il est à noter que la mise en évidence de libération non réductrice de fer dissous depuis les sédiments est assez récente. Trop peu d'études ont été réalisées à ce sujet (deux, *Homoky et al.*, 2013; *Radic et al.*, 2011), il est alors trop tôt pour affirmer comprendre les mécanismes physico-chimiques de ce processus. Il reste beaucoup de questions à ce sujet : quels sont les mécanismes ? quels sont les fractionnements induits par ce processus ? quels sont les flux associés ? Répondre à ces questions coïncide avec un besoin grandissant d'évaluer la variabilité géographique des flux benthiques de fer pour modéliser efficacement le cycle du carbone dans l'océan [*Moore and Braucher*, 2008b; *Tagliabue et al.*, 2009].

Table III.2. Données de compositions isotopiques de fer disponibles dans la littérature pour des échantillons de sédiments, d'eaux interstitielles situées à proximité de la surface des sédiments, et d'échantillons d'eau de mer prélevés à proximité de la surface des sédiments.

Nature de l'échantillon	Lieu d'échantillonnage	Type de milieu	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	Références
Sédiments	Marges de la Mer d'Arabie	Suboxique	-0.77 à -0.19	Staubwasser et al., 2006
Sédiments	Baie de Monterey, Californie, USA	Anoxique	0.01 ± 0.10	Severmann et al., 2006
Sédiments	Pacifique Nord		-0.13 à -0.01 ± 0.04	Fantle and DePaolo, 2004
Sédiments	Pacifique Sud-Ouest		-0.16 à -0.08 ± 0.07	Fantle and DePaolo, 2004
Sédiments	Marge du Cape, Afrique du Sud	Oxique	0.08 ± 0.13	Homoky et al., 2013
Eaux interstitielles	Rivière Amazone	Anoxique	0.06 ± 0.04	Bergquist and Boyle, 2006b
Eaux interstitielles	Baie de Monterey, Californie, USA	Anoxique	-2.96 ± 0.04	Severmann et al., 2006
Eaux interstitielles	Bassin de Santa Barbara, Californie, USA	Anoxique	-1.82 ± 0.03	Severmann et al., 2006
Eaux interstitielles	Basin de la Mer Noire	Euxinique	-0.4 à 0.00	Severmann et al., 2008
Eaux interstitielles	Plateau après rivière Eel, Californie, USA	Anoxique	-3.4 à -0.65	Homoky et al., 2009
Eaux interstitielles	Plateau en aval de la rivière Eel, Californie, USA	Anoxique	$-3.52 \text{ à } -1.22 \pm 0.21$	Severmann et al., 2010
Eaux interstitielles	Plateau en aval de la rivière Umpqua, Californie, USA	Anoxique	$-3.26 \text{ à } -2.56 \pm 0.19$	Severmann et al., 2010
Eaux interstitielles	Bassin de San Pedro, Californie, USA	Anoxique	$-4.16 \text{ à } -3.29 \pm 0.07$	Severmann et al., 2010
Eaux interstitielles	Bassin de Santa Monica, Californie, USA	Anoxique	$-3.66 \text{ à } -3.72 \pm 0.13$	Severmann et al., 2010
Eaux interstitielles	Marge du Cape, Afrique du Sud	Anoxique	-3.09 à -0.34	Homoky et al., 2013
Eaux interstitielles	Plateau la Mer Noire	Oxique	0.09 à 0.16	Severmann et al., 2008
Eaux interstitielles	Iles Crozet, Océan Austral	Oxique	-0.01 à 0.12	Homoky et al., 2009
Eaux interstitielles	Marge du Cape, Afrique du Sud	Oxique	0.22 ± 0.18	Homoky et al., 2013
Eau de mer au-dessus interface eau/sédiments	Papouasie Nouvelle Guinée, Campagne EUFe	Oxique	$0.06 \text{ à } 0.43 \pm 0.08$	Radic et al., 2011
Eau de mer au-dessus interface eau/sédiments	Bassin de San Pedro, Californie, USA	Anoxique	$-3.45 \text{ à } -1.76 \pm 0.04$	
Moyenne fer dissous milieu Anoxique =			-2.29 ±	2.24‰
Moyenne fer dissous milieu Oxique =			0.16 ±	0.18‰

III.3.4. Composition isotopique du Fer dans les rivières :

De nombreuses études se sont intéressées à la composition isotopique du fer de nombreuses rivières (Table III.3). Le fer déversé par les rivières dans les estuaires aurait une composition isotopique comprise entre **-1.4 et 0.43 ‰** dans sa forme dissoute [Bergquist and Boyle, 2006a; de Jong et al., 2007; Escoube et al., 2009; Chen et al., 2014], et **entre -0.4 et 0.4‰** dans sa forme particulaire [Beard et al., 2003b; Bergquist and Boyle, 2006a; Ingri et al., 2006; de Jong et al., 2007; Escoube et al., 2009; dos Santos Pinheiro et al., 2013; Chen et al., 2014]. Ainsi la composition isotopique du fer semble assez variable d'une région à l'autre. Cependant, la composition isotopique du Fe total varierait moins que celle de la fraction dissoute et particulaire [Poitrasson et al., 2014]. C'est pourquoi dans le cadre d'études locales, il est plus prudent de ne tenir compte que de la composition isotopique des rivières locales.

Table III.3. Extrait des données de compositions isotopiques du fer mesuré dans diverses rivières, dans sa forme dissoute, particulaire et totale.

Nature de l'échantillon	Lieu d'échantillonnage	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	Incertitudes (2SD)	référence
Fe dissous	Rivière Negro	+0.28	0.07	Bergquist and Boyle, 2006b
Fe dissous	Estuaire Scheldt et mer du Nord	-1.4‰ à +0.2‰,		De Jong et al., 2007
Fe dissous	Seine, France	-0.26	0.44	Chen et al., 2014
Fe dissous	Estuaire North River (USA)	0.43	0.08	Escoube et al., 2009
Fer particulaire	Estuaire Scheldt et mer du Nord	-0.4‰ à +0.4‰.		De Jong et al., 2007
Fer particulaire	Rivière Negro	-0.26	0.14	Dos Santos Pinheiro et al., 2013
Fer particulaire	Rivière Madeira	0.08	0.09	Dos Santos Pinheiro et al., 2013
Fer particulaire	Rivière Amazone	0.08	0.03	Dos Santos Pinheiro et al., 2013
Fer particulaire	Rivière Solimões	0.08	0.07	Dos Santos Pinheiro et al., 2013
Fer particulaire	Estuaire Scheldt et mer du Nord	0.07	0.12	Escoube et al., 2009
Fer particulaire	Seine, France	0.04	0.06	Chen et al., 2014
Fer particulaire	Rivière Kalix River, Suède	0.07	0.25	Ingri et al., 2006
Fer particulaire	Rivière Ohio, USA	0.02	0.08	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Rio Grande	-0.02	0.06	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Washbash	-0.05	0.02	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Illinois	-0.03	0.1	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Mississippi	-0.08	0.08	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Mississippi	-0.03	0.04	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Colorado	0.00	0.16	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Red River	0.00	0.00	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Rivière Brazos	-0.02	0.06	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Missouri	-0.13	0.02	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Colorado	0.11	0.02	Beard et al., 2003
Fer particulaire	Rivière Pecos	0.04	0.06	Beard et al., 2003
Fer total	Rivière Copper (Alaska, US)	-0.49	0.12	Fantle and DePaolo, 2004
Fer total	Rivière Susitna (Alaska, US)	-0.14	0.06	Fantle and DePaolo, 2004
Fer total	Rivière Yukon (Alaska, US)	0.04	0.13	Fantle and DePaolo, 2004
Fer total	Rivière Stikine (Bristish Columbia, US)	-0.14	0.08	Fantle and DePaolo, 2004
Fer total	Rivière Skagit (Washington, US)	-0.42	0.09	Fantle and DePaolo, 2004
Fer total	Rivière Russian (California, US)	-0.35	0.11	Fantle and DePaolo, 2004
Fer total	Rivière Klamath (California, US)	-0.64	0.08	Fantle and DePaolo, 2004
Fer total	Rivière Eel (California, US)	-0.87	0.10	Poitrasson et al., 2014
Fer total	Rivière Negro	-0.04	0.12	Poitrasson et al., 2014
Fer total	Rivière Amazone	0.06	0.04	Poitrasson et al., 2014
Fer total	Rivière Madeira	0.08	0.06	Poitrasson et al., 2014
Fer total	Rivière Solimões	0.06	0.09	Poitrasson et al., 2014

Au niveau de l'estuaire, les colloïdes négativement chargés, issus de la rivière flocculent avec l'introduction des cations de l'eau de mer [Eckert and Sholkovitz, 1976; Sholkovitz, 1976; Boyle et al., 1977b; Mayer, 1982; Hunter et al., 1997]. Ainsi, environ 80% du fer dissous passe dans la phase particulaire par floculation et/ou adsorption. Ce processus de floculation ne semble pas induire de fractionnement isotopique dans la phase dissoute [Escoube et al., 2009]. Ainsi l'apport de fer dissous à l'océan par les réseaux fluviaux semble pouvoir être assimilé à la composition isotopique des rivières. En revanche, l'étude de l'évolution de la composition isotopique du fer particulaire dans l'estuaire de la rivière Nord (MA, USA) montre un très léger enrichissement en isotopes lourds pendant la floculation puis une stabilisation autour de la valeur crustale (Figure III-5, Escoube et al., 2009). Cet alourdissement serait expliqué par la formation de particules authigènes. Des études supplémentaires sur les fractionnements isotopiques induits dans les estuaires doivent être menées pour confirmer pas ces deux études.

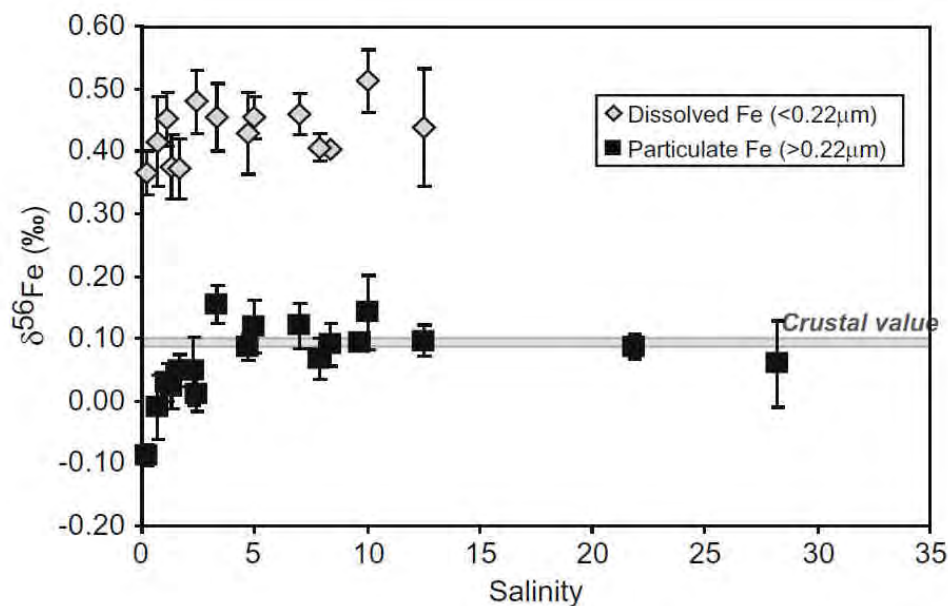


Figure III-5. Compositions isotopiques $\delta^{56}\text{Fe}$ du fer dissous (losanges gris, < 0.22 μm) et du fer particulaire (carrés noirs, > 0.22 μm) le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Rivière Nord (MA, USA) mesurées par Escoube et al., [2009]. La ligne grise représente la composition isotopique moyenne de la croûte terrestre.

III.3.5. Composition isotopique du Fer dans les fluides hydrothermaux :

La composition isotopique du fer dissous dans les fluides hydrothermaux serait comprise **entre -0.50 ± 0.1 et -0.21 ± 0.05 ‰** [Severmann et al., 2004; Bennett et al., 2009]. Les particules contenues dans ces fluides auraient une composition isotopique comprise entre **-0.70 ± 0.1 et -0.11 ± 0.07 ‰** [Severmann et al., 2004; Bennett et al., 2009]. Le fer total a quant à lui une composition isotopique comprise entre **-1.31 ± 0.12 et -0.25 ‰** [Sharma et al., 2001; Beard et al., 2003b; Rouxel et al., 2008a]. Les mesures de fer total dans la littérature présentent des valeurs isotopiquement plus légères que le fer dissous et le fer particulaire, des mesures supplémentaires de chacune des phases sont nécessaires pour comprendre cette incohérence. La Table III.4 présente l'ensemble de ces données. On remarque que l'ensemble des compositions isotopiques du fer dans les fluides hydrothermaux sont assez homogènes. De plus, les mesures effectuées en dehors du système hydrothermal reportent une signature de fer dissous identique à celle du fluide hydrothermal identifié comme étant la source [Severmann et al., 2004].

Table III.4. Données des compositions isotopiques du fer total, dissous et particulaire dans les fluides hydrothermaux.

Nature de l'échantillon	Lieu d'échantillonnage	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	référence
Fluide hydrothermal - total	Pacifique Est	-0.67 à -0.25	Rouxel et al., 2008
Fluide hydrothermal - total	Ride Pacifique	-1.31 ± 0.12 à -0.31 ± 0.08	Beard et al., 2003
Fluide hydrothermal - total	Ride Atlantique	-0.45 ± 0.10	Beard et al., 2003
Fluide hydrothermal - total	Ride Juan de Fuca	-0.60 à -0.13	Sharma et al., 2001
Fluide hydrothermal - dissous	Ride Atlantique	-0.50 ± 0.1 à -0.21 ± 0.05 ‰	Bennett et al., 2009
Fluide hydrothermal - dissous	Ride Atlantique	-0.23 ± 0.09	Severmann et al., 2004
Fluide hydrothermal - dissous	Ride Atlantique - site TAG	-0.24 ± 0.07	Severmann et al., 2004
Fluide hydrothermal - particules	Ride Atlantique	-0.70 ± 0.1 à -0.31 ± 0.06	Bennett et al., 2009
Fluide hydrothermal - particules	Ride Atlantique - Site Rainbow	-0.22 ± 0.13 à -0.11 ± 0.07	Severmann et al., 2004
Panache hydrothermale - dissous	Ride Atlantique - site TAG	-1.35 ± 0.03 ‰	Conway and John, 2014

Lorsque le fluide hydrothermal se mélange à l'eau de mer, le fer peut subir des fractionnements isotopiques. Ainsi, Rouxel et al. [2008] comparent des dépôts prélevés à l'intérieur de cheminées au fluide, et observent un fractionnement négatif pouvant s'élever à -2.0‰. Cependant, Severmann et al., [2004] observent un fractionnement positif compris entre 0.24 et 1.29‰, estimé en comparant la signature des particules d'un panache en expansion à celle du fluide. De récents travaux ont trouvé des valeurs égales à -1.35 ± 0.03 ‰ dans la panache hydrothermale, soit un fer dissous plus léger de 0.4‰ que le fluide hydrothermal [Conway and John, 2014].

D'après Bennett et al., [2008], le fer qui serait conservé dans la colonne d'eau sous forme dissoute serait complexé avec des ligands organiques, ces derniers pourraient aussi fractionner la signature isotopique du Fe d'origine hydrothermale.

III.3.6. Composition isotopique du Fer dans les eaux souterraines :

Actuellement, très peu d'études se sont intéressées à la composition isotopique du fer dans les eaux souterraines. Le fer dissous contenu dans les eaux souterraines provenant de la Baie de Waquoit (USA) auraient une signature comprise entre **-1.3 à -0.3‰** [Rouxel et al., 2008b]. Des eaux interstitielles se trouvant dans la zone de mélange entre les eaux souterraines et océaniques présenteraient des signatures très négatives, allant jusqu'à -5‰. De telles signatures seraient le produit d'une soustraction préférentielle d'isotopes lourds lors de la précipitation d'oxyhydroxydes dans le sédiment au cours de la remontée des eaux souterraines vers la colonne d'eau. La décharge d'eaux souterraines dans l'océan pourrait donc représenter une autre source de fer dissous léger en milieu côtier, en plus du fer apporté par la réduction bactérienne et l'hydrothermalisme. Cependant, une autre étude plus récente, réalisée dans le lagon de la rivière Indienne (USA), montre que le fer dissous contenu au niveau de l'interface sédiment/eau de mer présente une signature positive de l'ordre **de 0.24‰**, plus lourde que le fer contenu plus en profondeur dans le sédiment (**-1.8‰**, Roy et al., 2012). Contrairement à la baie de Waquoit, les conditions sont ici anoxiques, et d'autres processus sont alors en jeu, tels que la précipitation de sulfures de fer. Ces deux études aux résultats différents ne permettent donc pas d'émettre de conclusion à propos de la signature isotopique du fer apportée dans la colonne d'eau provenant des eaux souterraines, bien que dans celles-ci la composition isotopique du fer dissous semble être négative. D'autres données sont nécessaires pour confirmer la signature de cette source.

III.3.7. Composition isotopique du Fer dans la glace :

A l'heure actuelle, très peu d'articles traitant de la composition isotopique du fer dans la glace de mer ont vu le jour. Une étude s'est intéressée à de la glace en antarctique. Après l'avoir fait fondre, les auteurs ont mesuré une composition isotopique **du fer dissous comprise entre -1.5‰ et 0.9‰**, et le fer **particulaire aurait une composition comprise entre -1.7 et 1.2‰** [De Jong et al., 2007]. L'eau de mer très salée située sous la glace, présente une composition isotopique en fer dissous comprise entre -1.5 et +0.1‰, et les particules sont plus légères avec une composition isotopique comprise entre -3.4 et -0.2‰ [De Jong et al., 2007]. Comme pour la plupart des sources évoquées précédemment des études supplémentaires sont nécessaires afin d'affiner la composition isotopique de chacune des sources potentielles de fer.

III.3.8. Synthèse des compositions isotopiques des sources :

La Figure III-6 et la Figure III-7 synthétisent les gammes de composition isotopiques du fer dans les sources décrites précédemment. On constate que les différentes sources de fer potentielles à l'océan présentent des compositions isotopiques distinctes. Si cette composition isotopique se conserve dans l'océan, alors les isotopes du fer peuvent constituer un excellent proxy pour tracer les sources de fer. Néanmoins, compte tenu des barres d'erreurs, souvent les gammes de compositions isotopiques se recoupent. Les sources éoliennes et sédimentaires sont considérées comme étant les principales sources de fer à l'océan. On constate que les compositions isotopiques du fer provenant des aérosols et de la réduction bactérienne dans les sédiments ont des compositions isotopiques bien distinctes, permettant probablement leurs distinctions respectives.

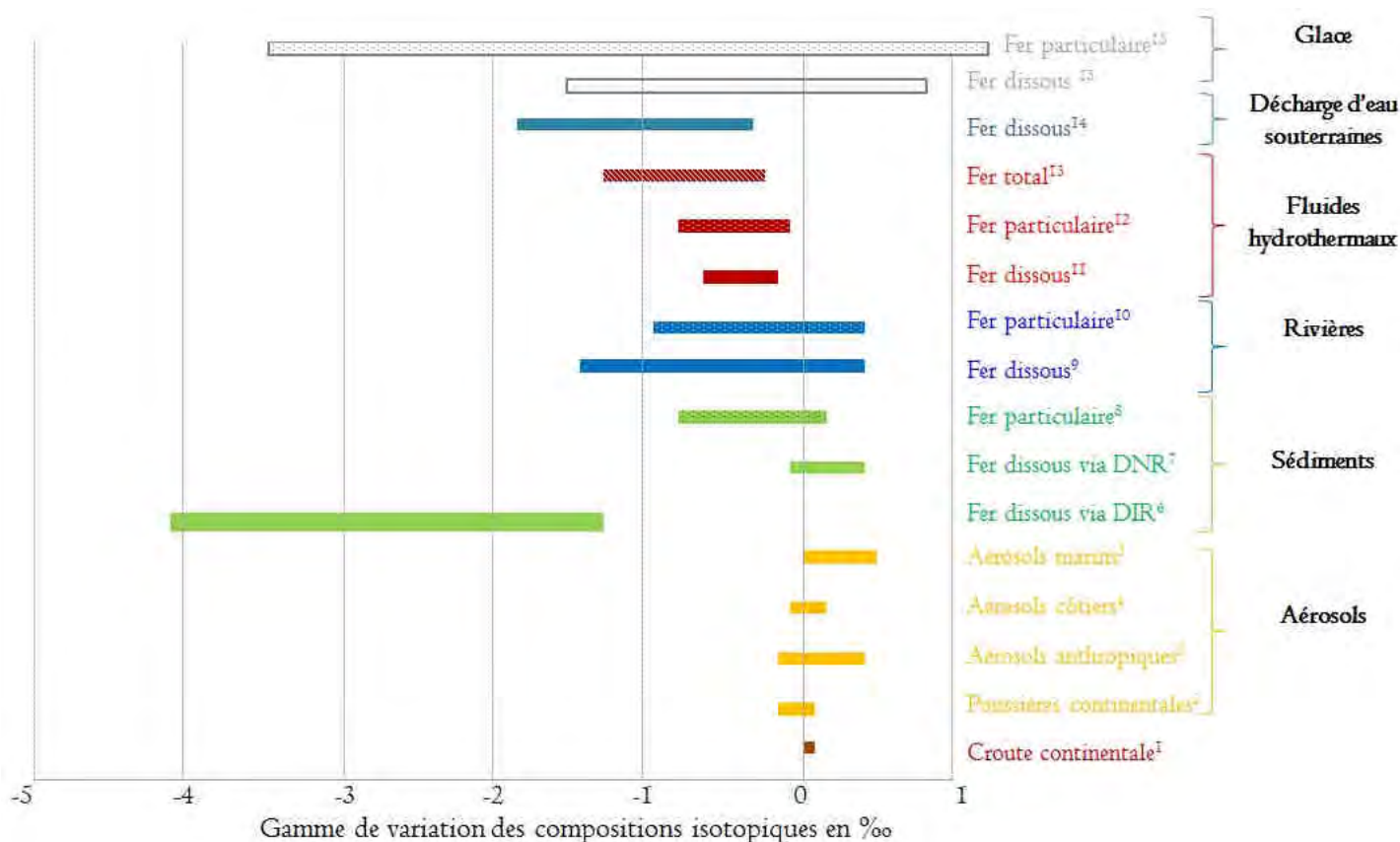


Figure III-6. Schéma synthétisant les gammes de variation des compositions isotopiques en ‰ de chacune des sources énumérées (barres d'erreurs comprises) : **1**) Croute Continentale (Poitrasson, 2006) ; **2**) Poussières continentales (Jickells et al., 2005 ; Fantle and DePaolo, 2004 ; De Jong et al., 2007 ; Beard et al., 2003) ; **3**) aérosols anthropiques (Flament et al., 2008 ; Majestic et al., 2009a, 2009b) ; **4**) Aérosols côtiers (Mead et al., 2013 ; Waeles et al., 2007) ; **5**) Aérosols marins (Radic et al. 2011) ; **6**) fer dissous libéré via la dissolution réductrice du fer (DIR, Beard et al., 2010 ; Crosby et al., 2007 ; Wu, Druschel, et al., 2012, Bergquist and Boyle, 2006b ; Homoky et al., 2009 ; Severmann et al., 2006, Severmann et al., 2010) ; **7**) fer dissous libéré via la dissolution non réductrice du fer (DNR, Severmann et al., 2008 Homoky et al., 2009 Homoky et al., 2013 Radic et al., 2011) ; **8**) fer particulaire émis des sédiments (Fantle and DePaolo, 2004 ; Homoky et al., 2013 ; Severmann et al., 2006 ; Staubwasser et al., 2006) ; **9**) fer dissous dans les rivières (Chen et al., 2014 ; Escoube et al., 2009 ; de Jong et al., 2007) ; **10**) fer particulaire des rivières (Beard et al., 2003 ; Chen et al., 2014 ; Escoube et al., 2009 ; Ingrid et al., 2006 ; de Jong et al., 2007 ; dos Santos Pinheiro et al., 2013) ; **11**) fer dissous dans fluides hydrothermaux (Bennett et al., 2009 ; Severmann et al., 2004) ; **12**) fer particulaire dans fluides hydrothermaux (Bennett et al., 2009 ; Severmann et al., 2004) ; **13**) fer total dans fluides hydrothermaux (Beard et al., 2003 ; Rouxel et al., 2008 ; Sharma et al., 2001) ; **14**) fer dissous dans les eaux souterraines (Rouxel et al., 2008b ; Roy et al. 2012) ; **15**) fer dissous et particulaire dans les glaces antarctiques (de Jong et al. 2007).

III.4. Les compositions isotopiques du fer dans l'eau de mer

Actuellement, peu d'études fournissent des compositions isotopiques dans l'eau de mer du fer dissous, et encore moins concernant le fer particulaire. Des échantillons d'eau de mer prélevés en **milieu côtier** présentent des compositions isotopiques **de fer dissous comprises entre -3.45 ‰ et 0.53 ± 0.14 ‰** (Table III.5, *De Jong et al.*, 2007; *Radic et al.*, 2011; *John et al.*, 2012; *Staubwasser et al.*, 2013), et **de fer particulaire comprises entre -0.61 et 0.4 ‰** (Table III.5, *De Jong et al.*, 2007; *Radic et al.*, 2011; *Staubwasser et al.*, 2013). Dans **l'océan dit « ouvert »**, c'est-à-dire très éloigné des côtes et donc des sources lithogéniques, les concentrations de fer dissous et particulaire y sont très faibles et leur composition isotopique respective s'étendent de **-0.74 ± 0.08 à 0.78 ± 0.07 ‰ pour le fer dissous** (Table III.5, *Abadie et al.*, in preparation; *Lacan et al.*, 2008; *Radic et al.*, 2011; *John et al.*, 2012; *Conway et al.*, 2013), et de **0.14 à 0.46 ± 0.08 ‰ pour le fer particulaire** (Table III.5, *Abadie et al.*, in preparation; *Radic et al.*, 2011). Les données publiées sont rares (28 pour le fer dissous et 6 pour le fer particulaire) et très éparpillées (4 profils de $\delta^{56}\text{Fe}$ de fer dissous et 1 de fer particulaire) dans l'océan global. Pour mieux comprendre, le cycle du fer à partir de la mesure de ses isotopes, il est donc dans un premier temps nécessaire de mieux contraindre la distribution des compositions isotopiques du fer dans l'océan global.

Table III.5. Compositions isotopiques du fer dissous et particulaire dans l'eau de mer côtière et dans l'océan ouvert. En gris, sont représentées les données pas encore publiées.

Nature de l'échantillon	Lieu d'échantillonnage	Type de milieu	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	nombre de données	nombre de profils	Références
Fer dissous	Mer du nord et estuaire Scheldt	côtier	-1.4 à 0.2 ± 0.07	17	3	De Jong et al., 2007
Fer dissous	Mer de Bismarck	côtier	0.02 à 0.53 ± 0.08	5	1	Radic et al., 2011
Fer dissous	Baie de San Pedro, USA	côtier	-1.82 à 0.00 ± 0.06	10	1	John et al., 2012
Fer dissous	Baie de santa Barbara, USA	côtier	-3.45 à -0.29 ± 0.06	12	1	John et al., 2012
Fer dissous	Mer baltique	côtier	-0.52 à 0.28 ± 0.11	10	1	Staubwasser et al., 2013
Fer particulaire	Mer du nord et estuaire Scheldt	côtier	-0.4 à 0.4 ± 0.07	17	3	De Jong et al., 2007
Fer particulaire	Mer de Bismarck	côtier	-0.02 à 0.29 ± 0.08	3	1	Radic et al., 2011
Fer particulaire	Mer baltique	côtier	-0.61 à -0.019 ± 0.08	11	1	Staubwasser et al., 2013
Fer dissous	Atlantique Sud	océan ouvert	-0.14 à 0.23 ± 0.08	4	1	Lacan et al., 2008
Fer dissous	au large des Bermudes, Atlantique Nord	océan ouvert	0.30 à 0.71 ± 0.11	10	1	John and Adkins, 2012
Fer dissous	Océan Pacifique Equatorial	océan ouvert	0.01 à 0.58 ± 0.08	5	1	Radic et al., 2011
Fer dissous	Atlantique Nord	océan ouvert	0.39 à 0.78 ± 0.08	9	1	Conway et al., 2013
Fer dissous	Atlantique Sud	océan ouvert	-0.74 à 0.47 ± 0.07	48	5	Abadie et al., in preparation
Fer particulaire	Océan Pacifique Equatorial	océan ouvert	0.14 à 0.46 ± 0.08	6	1	Radic et al., 2011
Fer particulaire	Atlantique Sud	océan ouvert	-0.04 à 0.32 ± 0.07	39	5	Abadie et al., in preparation

La figure ci-dessous synthétise schématiquement les compositions isotopiques du fer dissout et particulaire que l'on mesure dans l'océan ouvert ainsi que dans les sources potentielles :

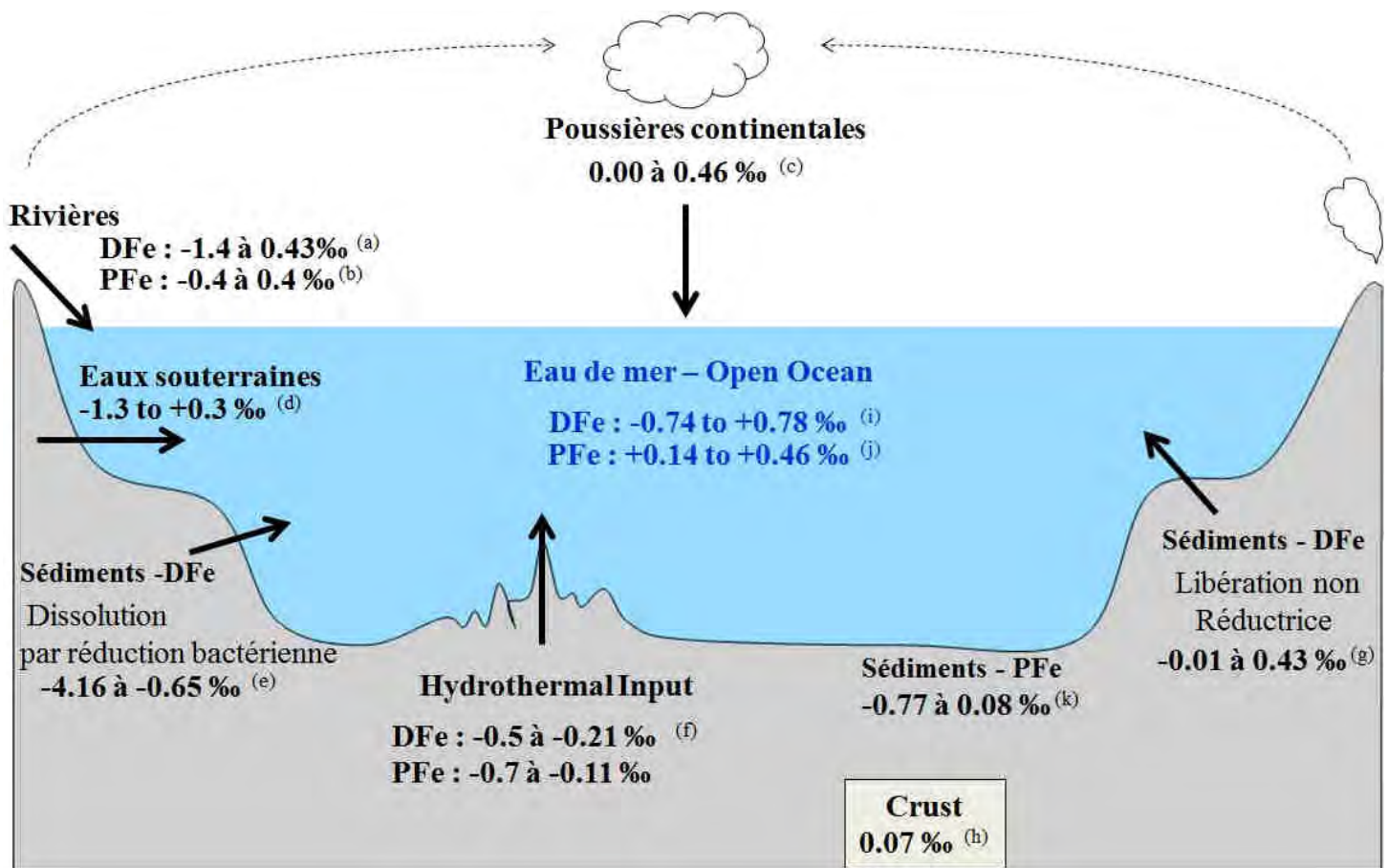


Figure III-7. Schéma illustrant la composition isotopique du fer dans les sources et dans l'eau de mer en ‰, dans sa forme dissoute (DFe) et dans sa forme particulaire (PFe). Les lettres entre parenthèse indiquent les références associées: (a) Bergquist and Boyle, 2006b; Chen et al., 2014; de Jong et al., 2007 ; (b) Chen et al., 2014; Escoube et al., 2009; Ingri et al., 2006; de Jong et al., 2007; dos Santos Pinheiro et al., 2013 ; (c) Beard and Johnson, 2004; Beard B.L. et al., 2003; Fantle and DePaolo, 2004; Waeles et al., 2007; Radic et al., 2011 (d) Rouxel et al., 2008; (e) Homoky et al., 2009; Severmann et al., 2006, 2010 ; (f) Beard B.L. et al., 2003; Bennett et al., 2009; Conway and John, 2013; Rouxel et al., 2008; Sharma et al., 2001 ; (g) Radic et al., 2011; Homoky et al., 2009, 2013 ; (h) Poitrasson, 2006 ; (i) Conway et al., 2013; John and Adkins, 2012 ; Lacan et al., 2008 ; Radic et al., 2011 ; (j) Radic et al., 2011, (k) Fantle and DePaolo, 2004; Homoky et al., 2013; Severmann et al., 2006; Staubwasser et al., 2006; (l) De Jong et al., 2007.

III.5. Les fractionnements isotopiques au sein de la colonne d'eau

Dans la section II.3, nous avons vu que le fer pouvait subir des transformations dans la colonne d'eau mais aussi lorsqu'il y a changement de milieu entre la source de fer et la colonne d'eau. A ces transformations, peuvent être associés des fractionnements isotopiques du fer. Cependant, aucune des études consacrées aux fractionnements isotopiques n'a été réalisée dans le milieu naturel qu'est l'océan, mais au cours d'expériences *in vitro*, qui s'avèrent très éloignées des conditions de la colonne d'eau océanique. Cette étape en laboratoire est, dans un premier temps, indispensable pour comprendre ces divers mécanismes. Elle permet notamment de contrôler les conditions d'un fractionnement isotopique et de s'affranchir de la complexité des matrices rencontrées dans les milieux naturels.

Le processus le plus rencontré dans la nature est l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) dans la phase aqueuse. Ce processus induit, en conditions *in vitro*, un fractionnement très important, avec notamment **un enrichissement en isotopes légers** de la fraction Fe(II) et un enrichissement en isotopes lourds de la fraction Fe(III). Le coefficient de fractionnement s'élèverait à l'équilibre à $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)-Fe(II)}} = 3\text{‰}$ [Welch *et al.*, 2003]. La dissolution réductrice du fer par les bactéries engendre un enrichissement en isotopes légers de la phase réduite, qui génère un fractionnement important compris entre **-2.6 à -1.3‰** [Beard *et al.*, 1999, 2003a; Johnson *et al.*, 2005, 2008].

Dans la colonne d'eau, les phénomènes de sorption (adsorption/désorption) entre phase particulaire et dissoute sont omniprésents. L'adsorption de Fe(II) dissous sur une particule d'oxyde de Fe(III) induirait un alourdissement de ce Fe(II) engendrant alors un allègement du fer dissous résiduel. Le fractionnement isotopique induit est compris entre $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{adsorbé-dissous}} = 0.8 \text{ et } 2.1 \text{ ‰}$ [Bullen *et al.*, 2001; Icopini *et al.*, 2004; Butler and Martin, 2005; Teutsch *et al.*, 2005; Wiederhold *et al.*, 2005].

Concernant la complexation organique, les sidérophores complexeraient préférentiellement le Fe(III) inorganique légèrement lourd, avec un $\Delta^{56}\text{Fe}$ à l'équilibre de $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{sidérophore-inorganique}} \approx 0.6\text{‰}$ [Dideriksen *et al.*, 2008].

Compte tenu du fait que ces expériences ont été menées *in vitro*, il est délicat d'appliquer de tels facteurs de fractionnements « théoriques » à de échantillons naturels. C'est pourquoi il est nécessaire de mesurer et/ou d'estimer ces fractionnements dans la colonne d'eau océanique, pour pouvoir mieux contraindre le cycle du fer.

IV. OBJECTIFS DE MA THESE

Ce chapitre d'introduction a permis de mettre en évidence le fait que le cycle du fer dans l'océan est complexe et encore mal connu. L'objectif de ma thèse est, grâce à la mesure des compositions isotopiques du fer à la fois dans les sources potentielles, et dans les phases dissoutes et particulaires de l'eau de mer, d'apporter une meilleure compréhension du cycle biogéochimique du fer. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à une région en particulier, l'océan Pacifique Equatorial décrite dans le chapitre suivant.

Dans le chapitre 3, la manière dont les mesures ont été réalisées est décrite. Ensuite, vient la discussion des résultats obtenus pendant ma thèse sous-divisée en deux parties distinctes : i) une étude des sources avec une étude détaillée de la région Pacifique Equatorial Ouest puis ii) une étude des processus que subit le fer dans la colonne d'eau située dans l'océan ouvert, et une étude des aérosols marins. Ces études apportent de nouvelles informations sur le cycle biogéochimique du fer en termes de quantification de composition isotopique des sources, de composition isotopique du fer dans l'eau de mer, de flux d'apport de fer, d'échanges entre phase dissoute et phase particulaire, de fractionnements induits par différents processus dans la colonne d'eau. Dans le cinquième chapitre est proposée une synthèse de l'ensemble de mes travaux et une discussion sur les perspectives de recherche induites.

Ma thèse s'inscrit dans le cadre du programme GEOTRACES (Figure IV-I, même si la campagne dont viennent mes échantillons n'est pas labélisée GEOTRACES) qui vise à améliorer la compréhension des cycles biogéochimiques et la distribution à grandes échelles des éléments en trace et de leurs isotopes dans l'environnement marin.

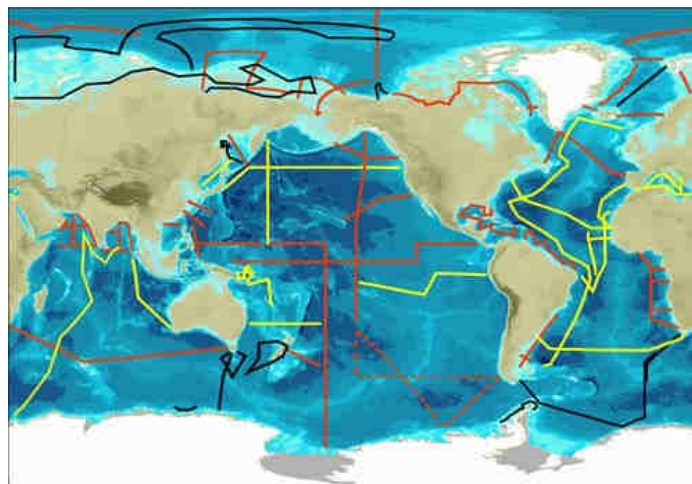


Figure IV-I. Carte des transects des campagnes océanographiques prévues par le programme GEOTRACES, visant à améliorer la compréhension des cycles biogéochimiques et la distribution à grandes échelles des éléments en trace et de leurs isotopes (<http://www.geotraces.org/>).

Chapitre II. La région d'étude : L'Océan Pacifique Equatorial

I. L'Océan Pacifique Equatorial, une région clé :.....	85
II. Description géographique de l'océan Pacifique :.....	87
III. Circulation océanique du Pacifique Equatorial	91
III.1. Circulation générale	91
III.2. Systèmes des courants équatoriaux :.....	92
III.3. Focus sur la mer des Salomon et la mer de Bismarck	98
IV. Hydrographie.....	101
IV.1. Maximum de salinité subtropical, Eaux tropicales (TW) nord et sud	101
IV.2. Les eaux centrales (CW) et équatoriales (EW)	102
IV.3. Les Eaux Intermédiaires.....	104
V. Biologie du Pacifique équatorial.....	107

L'Océan Pacifique Equatorial constitue la région d'étude de ce doctorat. Il s'agit d'une région dynamique et complexe de par son implication climatique tant locale que globale, son activité sismique et géologique, sa circulation océanique, et les masses d'eau qui la constituent. Cette partie présente une description de cette région.

I. L'OCEAN PACIFIQUE EQUATORIAL, UNE REGION CLE :

La région Pacifique Equatoriale est une région qui joue un rôle crucial sur la variabilité climatique tant à l'échelle locale, qu'à l'échelle globale. Localement, elle est le siège du phénomène climatique El Niño Southern Oscillation (ENSO), tristement connu pour ses conséquences écologiques, humaines et économiques (inondations, sécheresses, diminution des ressources halieutiques..). Issu du couplage entre l'océan et l'atmosphère, le phénomène ENSO se fait également ressentir à l'échelle globale (notamment en Californie, Afrique du sud est..). De plus, le Pacifique Equatorial Est est le siège d'importants échanges de dioxyde de carbone (CO_2) entre l'océan et l'atmosphère. En effet, à cause de la pompe physique du CO_2 , sous l'effet de l'augmentation de la température de l'eau de mer et de l'upwelling équatorial, cette région est l'une des régions du globe présentant le plus fort dégazage de CO_2 . Ce dégazage est en partie compensé par la pompe biologique de carbone induite par la production primaire [Murray *et al.*, 1994]. Cependant, le Pacifique Equatorial Est présente des quantités inutilisées d'éléments nutritifs relativement importantes ce qui lui confère la qualification de zone HNLC [Thomas, 1979] (Figure I-2). C'est dans ce contexte que le cycle des éléments micronutritifs de cette région est particulièrement étudié. Ainsi des études ont montré que les micronutritifs et notamment le fer, qui serait l'élément limitant dans le Pacifique équatorial Est, seraient originaires de la partie Ouest du bassin et apportés via le Sous-Courant Equatorial (Figure I-1, Behrenfeld *et al.*, 1996; Coale *et al.*, 1996; Johnson and McPhaden, 1999; Lacan and Jeandel, 2001; Mackey *et al.*, 2002; Ryan *et al.*, 2006; Slemons *et al.*, 2009, 2010; Radic *et al.*, 2011).

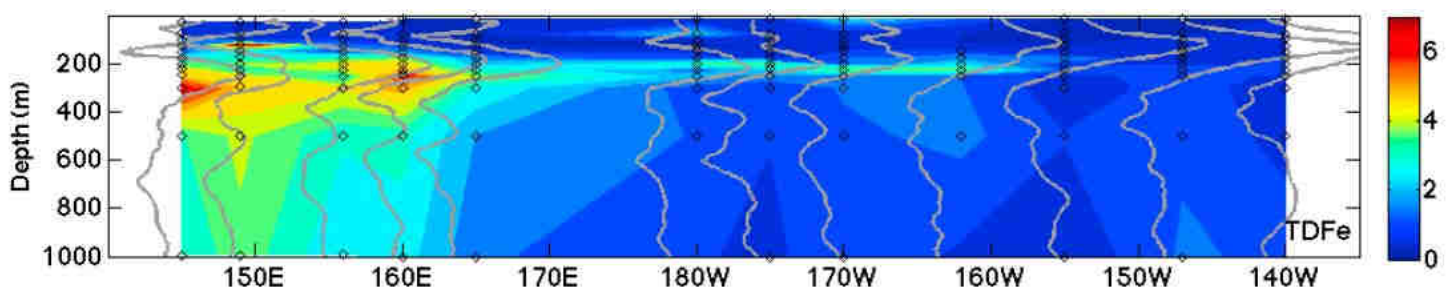


Figure I-1. Concentrations de fer non filtré le long de l'équateur entre 145°E et 180°W, en nM. Ces mesures ont été réalisées pendant la campagne EUFe (dont proviennent mes échantillons) et les échantillons sont représentés par les cercles noirs. Les courbes grises claires représentent la vitesse zonale de chacune des stations d'échantillonnage. Sur cette figure, on voit clairement la langue de fer présentant un gradient de l'ouest vers l'est du Pacifique équatorial, transportée par le Sous-Courant Equatorial qui s'écoule aux alentours de 300-200 m [Slemons *et al.*, 2010].

L'ensemble de ces phénomènes induit une surveillance et un intérêt particulier à l'océan Pacifique de la part de la communauté scientifique. Dans cette thèse, nous nous intéresserons, au travers des isotopes du fer, au cycle du fer dans cette région, de ses sources (situées à l'ouest du bassin) jusqu'à la partie est du bassin, soit la région HNLC. Avant de rentrer dans le vif du sujet, il est essentiel de bien connaître et comprendre la géologie et la circulation de la région.

II. DESCRIPTION GEOGRAPHIQUE DE L'OCEAN PACIFIQUE :

L'océan Pacifique est le plus étendu et le plus profond de tous les océans. Il couvre 40% de la superficie des océans et, dans la zone tropicale, il s'étend sur quasiment 180° de longitude, soit la moitié de la circonférence terrestre (soit une largeur maximum de 17 700 km). Sa profondeur moyenne est de 4200 m. Il est délimité par le continent Américain à l'est ; par l'Australie, la Papouasie Nouvelle-Guinée, les Philippines et l'Asie à l'ouest ; au nord par le détroit de Béring ; et au sud par l'océan Antarctique (Figure II-1).

La dorsale océanique, issue des mouvements tectoniques des plaques lithosphériques, est située dans la partie Est du bassin (Figure II-1). Elle supporte ainsi l'île de Pâques, passe entre le plateau de l'Albatros (ou des Galápagos) à l'est et l'îlot de Clipperton à l'ouest et rejoint finalement le golfe de Basse Californie. Cette dorsale cloisonne le fond des océans et impacte la circulation des eaux de fonds.

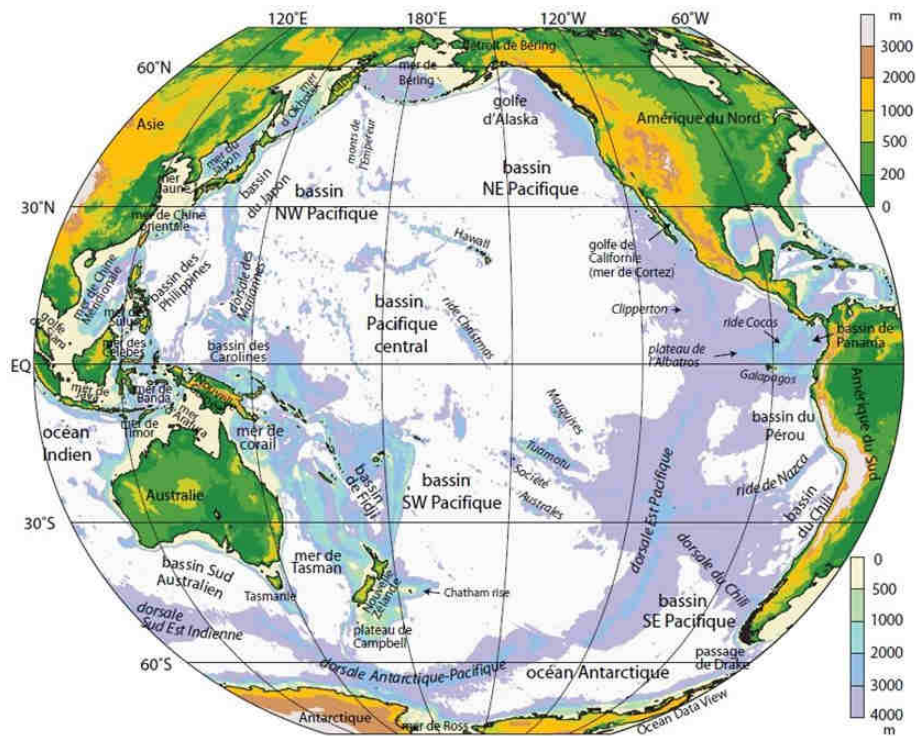


Figure II-1. Topographie de l'océan Pacifique. Les profondeurs supérieures à 4000 m sont en blanc (bathymétrie ODV, Fieux, 2010).

Le Pacifique est parsemé de nombreuses îles volcaniques, comprenant un grand nombre de pitons volcaniques s'élevant à plus de 2000 ou 3000 m au-dessus du fond des océans, appelés communément « guyots¹ ». Il est également un lieu de forte activité sismique et volcanique, ce qui lui confère une surveillance particulière.

¹ Guyot désigne un mont sous-marin volcanique isolé de forme tronconique.

Au sein du Pacifique Equatorial, notre étude se focalise sur la partie ouest du bassin (Figure II-2). Cette région très dynamique est le lieu de convergence de deux plaques lithosphériques, la plaque Australienne et la plaque Pacifique. A l’est, la plaque Pacifique subducte vers l’ouest dans la fosse de Tonga-Kermadec. A l’ouest c’est la plaque Australienne qui plonge vers le nord-est sous la plaque Pacifique générant alors la fosse du Vanuatu-Salomon. Cette subduction avait auparavant généré la fosse aujourd’hui fossile de Nouvelle-Bretagne, ainsi que la formation d’un arc volcanique [Gill and Gorton, 1973; Falvey, 1975; Auzende et al., 1988, 1996]. Ainsi, l’ensemble des terres émergées entourant la mer de Bismarck (également nommé bassin de Manus) constitue un ancien arc volcanique facilement distinguable par la ceinture de volcans actifs située au sud de la mer de Bismarck (Figure II-2). Proche de la côte de Papouasie Nouvelle-Guinée (PNG) on trouve le volcan Manam ; dans le détroit de Vitiaz on trouve le volcan Karkar ; puis d’ouest en est sur la Nouvelle Bretagne on trouve les volcans Langila, Ulawun et Rabaul. Plus à l’ouest à l’extrémité nord des îles Salomon on trouve le volcan Bagana. La mer de Bismarck est un bassin appelée bassin arrière-arc, qui s’ouvre actuellement via la Ride du Bassin de Manus (système proche d’une dorsale médio-océanique).

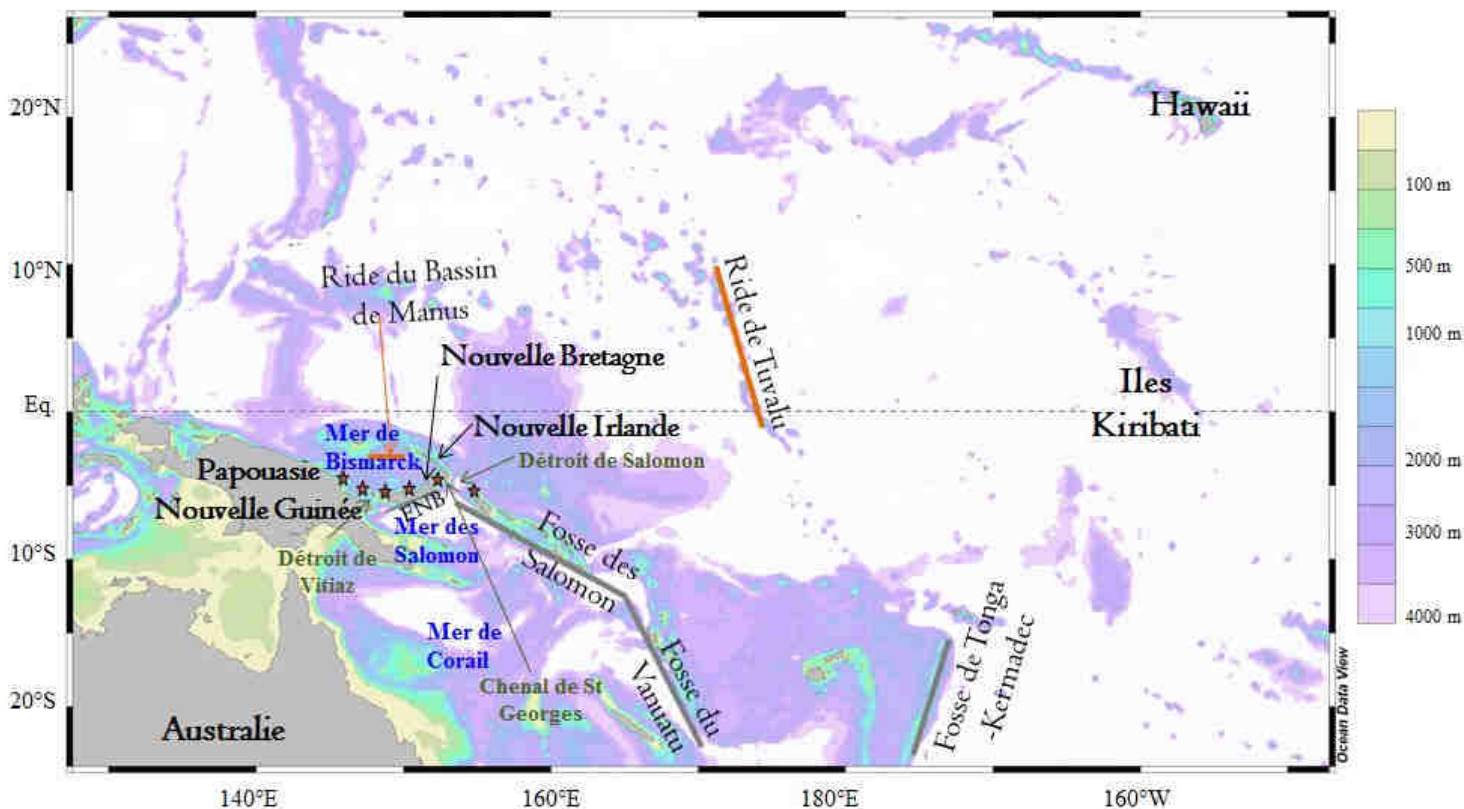


Figure II-2. Carte du Pacifique Equatorial Ouest. Les profondeurs supérieures à 4000 m sont en blanc (bathymétrie ODV). Les étoiles rouges représentent les volcans actifs qui sont d’ouest en est les volcans : Manam, Karkar, Langila, Ulawun, Rabaul, Bagana. Les lignes grises représentent les fosses liées aux zones de subduction. D’ouest en est on trouve les fosses, de Nouvelle Bretagne (FNB), du Vanuatu-Salomon, de Tonga-Kermadec. Les lignes orange représentent les rides océaniques : d’ouest en est, la ride du Bassin de Manus et celle de Tuvalu.

De nombreux monts hydrothermaux sous-marins actifs (Figure II-3) parsèment également cette région. Ces monts, via l'émission de fluides hydrothermaux, sont susceptibles de fournir des éléments micronutritifs à la colonne d'eau, notamment au large de la Nouvelle-Irlande, où l'on trouve les sites actifs New World, Luise Harbor, Edison et Waramung.

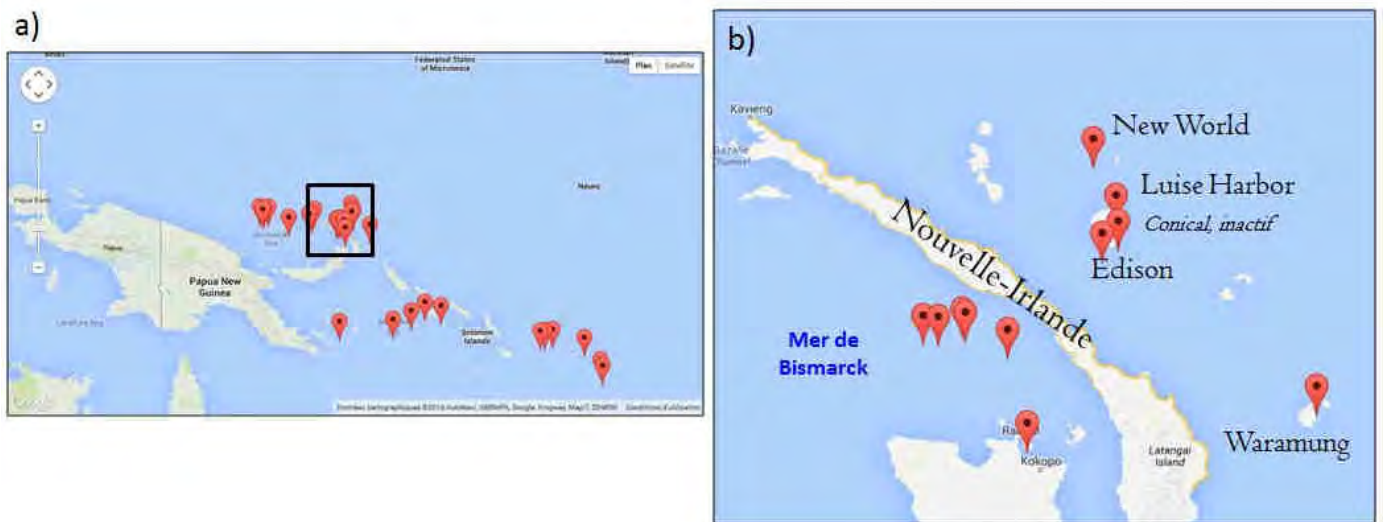


Figure II-3. Carte des monts hydrothermaux actifs dans a) le Pacifique Equatorial Ouest, le carré noir représente un zoom sur la Nouvelle-Irlande dans la figure b). Seuls les monts hydrothermaux localisés au large de la Nouvelle Irlande sont spécifiés. Lorsque les monts hydrothermaux sont inactifs, cela est spécifié à côté de leur nom. Source = <http://vents-data.interridge.org/ventfields-geofield-map>.

Au sud du détroit de Vitiaz, se situe la Mer des Salomon délimitée au nord par la Nouvelle Bretagne, à l'ouest par la Papouasie Nouvelle-Guinée et à l'est par les îles Salomon. Cette mer est également connectée à la mer de Bismarck via le chenal de St Georges situé entre la Nouvelle Bretagne et la Nouvelle Irlande (Figure II-2). Entre la Nouvelle Irlande et les îles Salomon, se situe le détroit de Salomon qui relie l'océan Pacifique sud à la mer des Salomon.

La Papouasie Nouvelle-Guinée constitue un vieux continent composé essentiellement de roches sédimentaires. En revanche la côte ouest de la PNG ainsi que la Nouvelle-Bretagne et la Nouvelle-Irlande, sont composées essentiellement des roches plus jeunes volcaniques (de la catégorie des roches ignées, cf page n°68) telles que des basaltes par exemple [Dow, 1977].

III. CIRCULATION OCEANIQUE DU PACIFIQUE EQUATORIAL

La circulation océanique dans le Pacifique est très complexe. Afin de comprendre les mécanismes de transfert des microéléments entre leur source et la région HNLC du Pacifique est, il est essentiel de bien connaître cette circulation. Dans un premier temps, très brièvement, la circulation océanique générale du Pacifique est décrite. Le système des courants équatoriaux est ensuite détaillé, suivi d'un focus sur la partie ouest du bassin.

III.I. Circulation générale

Un anticyclone subtropical est présent sur chacun des bassins nord et sud de l'océan Pacifique. Leurs branches principales sont constituées des vents d'ouest et des Alizés de Nord-Est et de Sud-Est, induisant une circulation océanique contrainte par les frontières continentales, formant ainsi deux gyres anticycloniques (Figure III-1). Ces deux gyres sont séparés par le Contre-Courant Equatorial Nord (NECC) qui s'écoule d'ouest en est sur toute la largeur du Pacifique. Le gyre anticyclonique nord comporte le courant Nord Pacifique au nord ; le courant de Californie à l'est ; les courants de bords ouest (des Philippines et le Kuroshio) à l'ouest ; et le Courant Equatorial Nord (NEC) au sud. Quant au gyre anticyclonique sud il comporte le courant Sud Pacifique au sud ; le courant du Pérou-Chili à l'est ; et le Courant Equatorial Sud (SEC) au nord (Figure III-1).

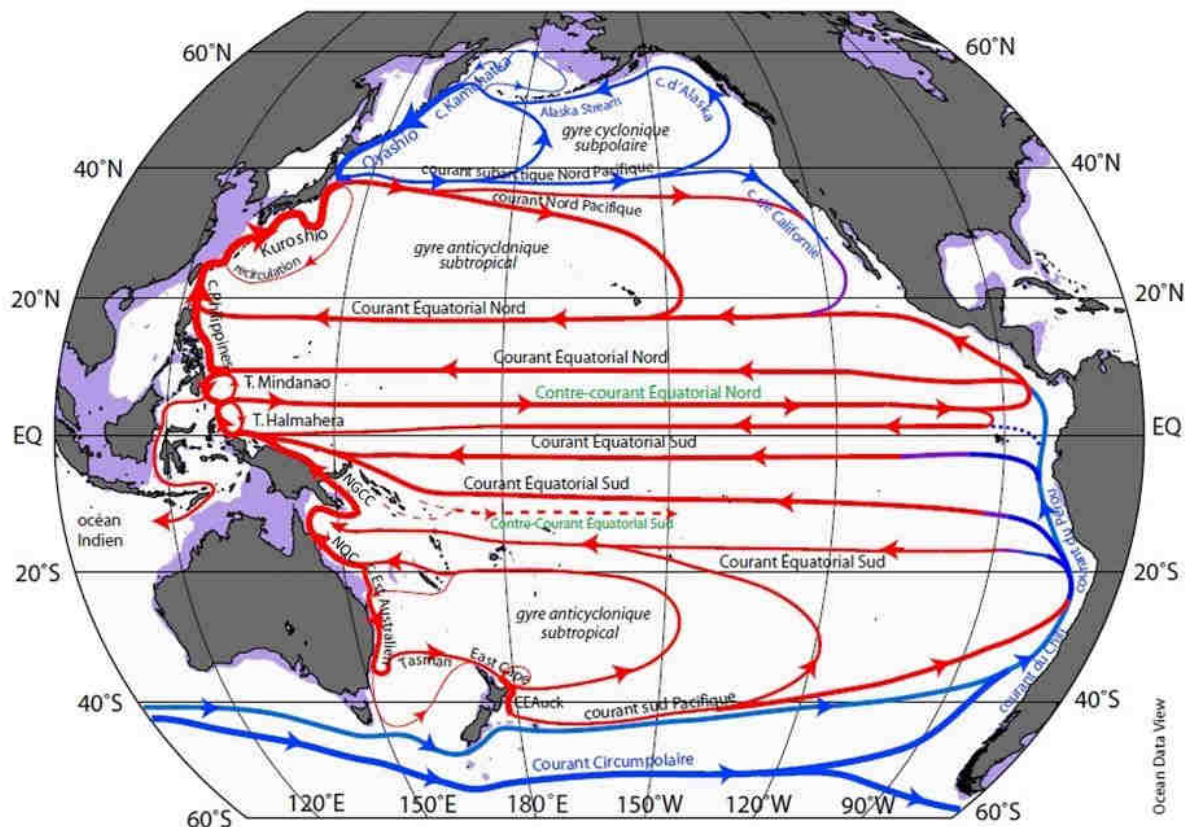


Figure III-I. Schéma de la circulation de surface de l'océan Pacifique (de mai à décembre). NGCC = Courant Côtier de Nouvelle-Guinée, CNQ = Courant du Nord Queensland, CEAAuk = Courant Est Auckland, T. = tourbillon (de Mindanao et d'Halmahera). Les courants froids sont représentés en bleus et courants chauds en rouge. Les profondeurs inférieures à 250 m sont représentées en violet [Tomczak and Godfrey, 2003; Fioux, 2010].

III.2. Systèmes des courants équatoriaux :

i) Schéma théorique :

Le schéma théorique de Walter Munk de la circulation océanique est schématisé dans la Figure III-2 [Munk, 1950]. Pour résumer, en considérant les bordures est et ouest du bassin, les systèmes de vents quasi-permanents (avec des vents d'est aux alentours de 60°N, des vents d'ouest aux environs de 30°N et 30°S, et les Alizés de nord-est et de sud-est entre 20°N et 20°S) sont responsables de la mise en place des gyres subtropicaux nord et sud, et du gyre subpolaire. De plus la convergence des Alizés nord et sud pousse les eaux de surface vers l'ouest, et induit une divergence en surface (transport d'Ekman). En raison des lois de conservation de la masse, de la divergence des eaux en surface et de l'équilibre géostrophique, il y a formation d'un sous courant équatorial en profondeur, transportant l'eau de l'ouest vers l'est [Fofonoff and Montgomery, 1955; Cane, 1980; Wyrтки and Kilonsky, 1984]. A cause de la divergence superficielle, un upwelling équatorial est induit, et une étroite cellule de circulation méridienne centrée sur l'équateur apparait (Figure III-3, portant les eaux vers le nord en surface, et vers le sud à la profondeur du sous-courant dans l'hémisphère nord, et inversement dans l'hémisphère sud).

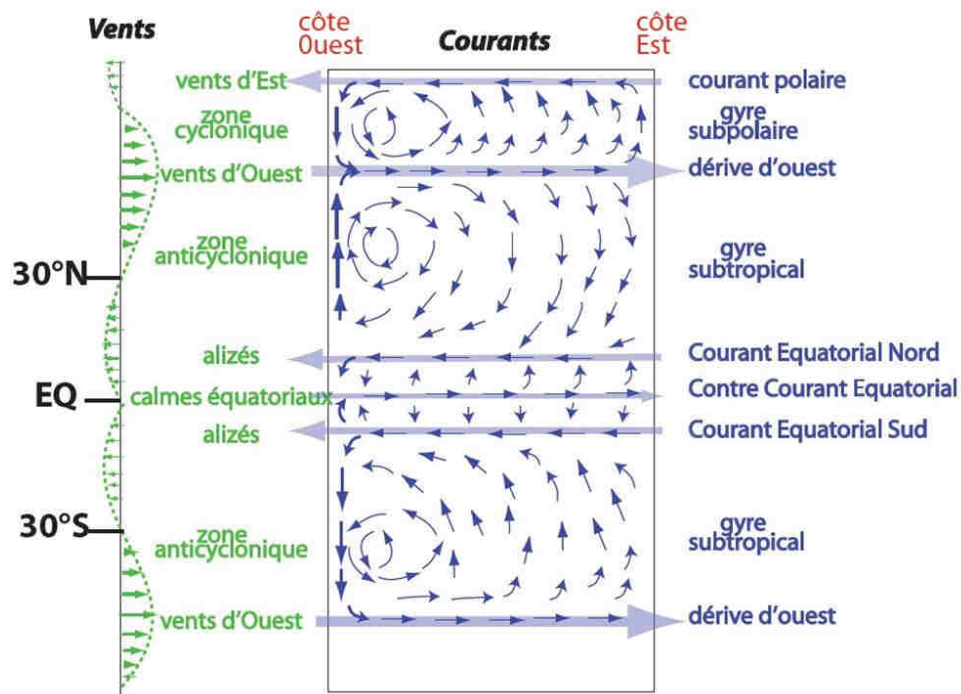


Figure III-2. Schéma généralisé de Munk (1950) : distribution de la composante zonale des vents et de la circulation associée [Fieux, 2010].

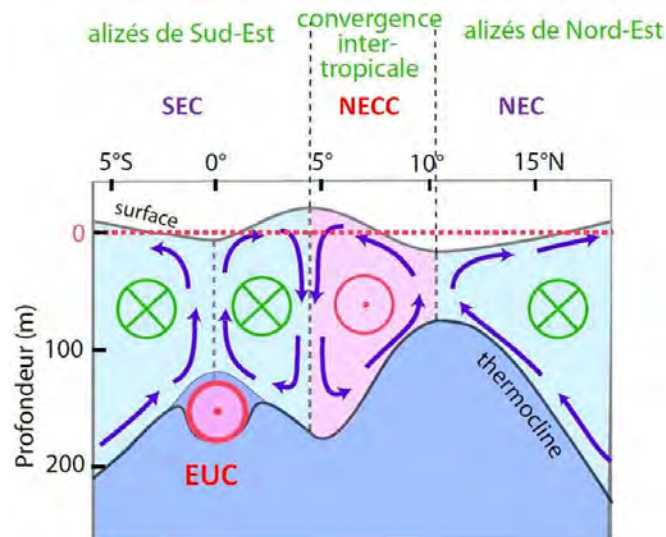


Figure III-3. Schéma d'une section méridienne des pentes (exagérées) de la surface et de la thermocline associées aux courants dans la zone équatoriale. Les courants représentés en vert et bleu sont des courants dirigés vers l'ouest. Ceux en rouges sont des courants dirigés vers l'est [Wyrski and Kilonsky, 1984; Fieux, 2010].

En raison de l'étendue de l'océan Pacifique, le système des courants équatoriaux peut s'y développer et se rapprocher ainsi du schéma théorique avec toutefois un décalage vers le nord de l'équateur comme schématisé sur la Figure III-4.

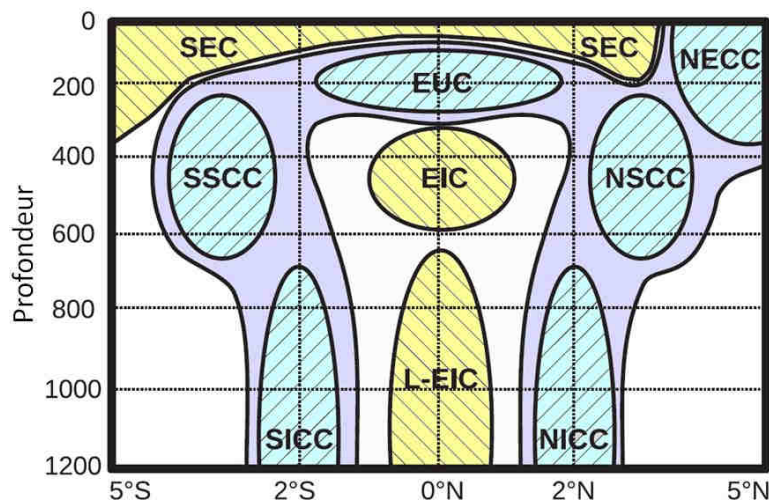


Figure III-4. Schéma de la structure du système des courants équatoriaux dans l'océan Pacifique central (165°E). Les flux d'eau colorés en bleu représentent les flux dirigés vers l'est. Ceux en bleu clair hachuré représentent les forts courants dirigés vers l'est. Ceux colorés en jaune représentent les courants dirigés vers l'ouest. EIC = Courant Equatorial Intermédiaire, L-EIC = Courant Equatorial Intermédiaire inférieur, EUC = Sous Courant Equatorial, NECC = Contre-Courant Equatorial Nord, NICC = Contre-Courant Intermédiaire Nord, NSCC = Sous-Courant Equatorial Nord, SEC = Courant Equatorial Sud, SICC = Contre-Courant Intermédiaire Sud, SSCC = Sous-Courant Equatorial Sud. [Tomczak and Godfrey, 2003; Marin et al., 2010]

Passons maintenant une description de chacun des courants composant ce système équatorial comprenant : les Courants Equatoriaux Nord et Sud, les Contre-Courants Equatoriaux Nord et Sud, le Sous-Courant Equatorial, le Courant Equatorial Intermédiaire, les Sous-Courants Equatoriaux Nord et Sud, l'upwelling équatorial.

ii) **Le courant Equatorial Nord ou NEC**

Entrainé par les Alizés de nord-est de l'hémisphère nord, le Courant Equatorial Nord (NEC) s'écoule vers l'ouest (Figure III-1 et Figure III-4) sur une épaisseur comprise entre 150 et 200 m. Il prend naissance près des côtes d'Amérique Centrale vers 7°-8°N en janvier (saison où les Alizés sont le plus intenses), et 10°N en juillet. Alimenté par le courant de Californie, il s'étend jusqu'aux Philippines entre la limite nord du NECC et le centre du gyre subtropical nord. En arrivant sur la côte ouest des Philippines, il se divise en deux courants de bords ouest, le courant des Philippines vers le nord, et le courant de Mindanao vers le sud. Il peut atteindre des vitesses de l'ordre de 0.3 m.s⁻¹. Son transport varie saisonnièrement selon l'intensité des alizés de 20 Sv à 45-55 Sv, avec un flux maximum en hiver boréal et un minimum en été boréal [Tomczak and Godfrey, 2003; Fieux, 2010].

iii) **Le courant Equatorial Sud ou SEC**

Entrainé par les Alizés de sud-est, le Courant Equatorial Sud (SEC) s'écoule vers l'ouest entre 2°N et ~20°S (Figure III-1 et Figure III-4) selon les saisons. Le SEC se divise en trois branches [Qu and Lindstrom, 2002] :

- La branche nord du SEC : Elle est centrée vers 2°N à 155°W (Figure III-4). Son transport croît de l'est (10 ± 2 Sv) jusque vers le centre du Pacifique. Il atteint un maximum en juillet vers 140°W où les vitesses peuvent être supérieures à 1 m.s⁻¹ et où le transport est de l'ordre de 24 ± 4 Sv [Johnson et al., 2002]. Il décroît ensuite vers l'ouest à partir de 156°E.

- La branche équatoriale sud du SEC : Elle est centrée vers 3°S (Figure III-1 et Figure III-4). Son transport croît de 6 ± 2 Sv à l'est jusqu'à un maximum de 28 ± 4 Sv entre 140°W et 180°. Il diminue ensuite vers l'ouest à partir de 165°E [Tsuchiya et al., 1989; Gouriou and Toole, 1993].

- La branche la plus au sud du SEC : Celle-ci se divise en deux vers 18°S en arrivant au niveau de la côte australienne et forme les courants de bord ouest du Pacifique sud (Figure III-1) : le courant Est Australien et le courant Nord Queensland. Le courant du Nord Queensland longe le récif de la Grande Barrière, traverse la mer de Corail en suivant la topographie, et se prolonge par le Courant Côtier de Nouvelle-Guinée (NGCC) vers le nord-ouest. Ce courant passe par le détroit de Vitiaz situé entre la Papouasie-Nouvelle-Guinée (PNG) et la Nouvelle-Bretagne, puis alimente le NECC en formant le tourbillon d'Halmahera [Tomczak and Godfrey, 2003]. Au moment de la mousson de janvier, la couche superficielle de NGCC s'inverse vers le sud-est. Le SEC alimente également le courant de la Grande Barrière qui se prolonge par le Sous-Courant Côtier de Nouvelle-Guinée (NGCU, Tsuchiya et al., 1989; Butt and Lindstrom, 1994; Fine et al., 1994) qui circule toute l'année vers le nord-ouest et alimente le Sous-Courant Equatorial (EUC).

iv) **Le Contre-Courant Equatorial Nord ou NECC**

Le Contre-Courant Equatorial Nord (NECC) se développe sur toute la largeur de Pacifique sous le Zone de Convergence Intertropicale entre le NEC et le SEC. S'écoulant vers l'est, il est centré vers 5°-7°N (Figure III-1 et Figure III-4) et s'étend jusqu'à 150-200 m de profondeur. Il est alimenté à l'ouest du bassin par les courants de bord ouest, le courant de Mindanao (qui transporte les eaux du NEC) et le NGCC (qui transporte les eaux du SEC). Il redistribue alors l'ensemble de ces eaux vers l'est du bassin.

De janvier à avril, il est majoritairement alimenté par le NEC via le courant de Mindanao. Il s'étend entre 4° et 8° N avec une vitesse de l'ordre de 0,2 m.s⁻¹ (Johnson *et al.*, 2002, Figure III-4). Son transport varie entre 20 et 25 ± 4 Sv à l'ouest et diminue vers l'est à partir de 155°W [Tomczak and Godfrey, 2003; Fieux, 2010]. A 110°W, le cœur du NECC s'enfonce vers 150 m, puis il remonte en surface vers 95°W où il disparaît [Tomczak and Godfrey, 2003; Fieux, 2010]. De mai à décembre, le NECC s'étend, un peu plus haut en latitude, entre 5°N et 10°N, avec des vitesses plus fortes de 0.4 à 0.6 m.s⁻¹. Son transport moyen annuel décroît d'environ 45 Sv à l'ouest de 135°E à 20 Sv à l'est de 90°E.

v) Le Contre-Courant Equatorial Sud ou SECC

A l'intérieur du SEC, il existe un Contre-Courant Equatorial Sud (SECC) vers 8°-10° S, mal représenté sur les cartes de courants et déduits des dérives de navire (Figure III-4). Comme le NECC, le SECC se situe sous une zone de vents faibles. Vers l'est, là où cette zone disparaît, le SECC diminue rapidement et disparaît dans le Pacifique est. On le trouve alors essentiellement dans la partie ouest du bassin. Bien que plus faible que les autres courants, et non permanent, son transport peut atteindre 10 à 15 Sv [Tomczak and Godfrey, 2003; Fieux, 2010].

vi) Le Sous-Courant Equatorial ou EUC

Le Sous-Courant Equatorial (EUC), parfois appelé Courant de Cromwell (1954), est le plus puissant des courants équatoriaux. S'écoulant vers l'est, il est situé au cœur de la thermocline¹ (Figure III-3). Ce courant constitue une veine de courant centrée sur l'équateur, d'environ 200 m d'épaisseur (Figure III-4), d'une largeur maximale de 400 km et qui s'étend sur plus de 4000 km le long de l'équateur.

Les Alizés de nord-est et de sud-est induisent une accumulation vers l'ouest des eaux chaudes de surface, provoquant une différence de niveau d'environ 50 cm entre l'est et l'ouest du Pacifique Equatorial, et par conséquent la thermocline est plus profonde à l'ouest. Etant centré sur cette thermocline, l'EUC suit la pente de cette dernière. Il se trouve alors autour de 300 m de profondeur à l'ouest et remonte jusqu'à 50 m à l'est, avec des vitesses pouvant atteindre 1.5 m.s⁻¹. L'EUC permet aux eaux qui se sont enrichies en microéléments le long des côtes ouest du bassin d'alimenter les eaux de surface de la région HNLC du Pacifique Est [Murray *et al.*, 1994; Coale *et al.*, 1996; Lacan and Jeandel, 2001; Slemons *et al.*, 2009, 2010; Grenier *et al.*, 2013].

L'étude des caractéristiques hydrologiques de l'EUC indique qu'il est principalement alimenté par le SEC (dont les eaux sont plus salées que celles du NEC) via l'intermédiaire des courants de bord ouest, notamment le NGCU. Les eaux de la thermocline (Eaux Centrales et Equatoriales) du Pacifique sud constituent 70% des eaux de l'EUC et celles du Pacifique nord constituent 30% de ses eaux [Tsuchiya, 1968; Tsuchiya *et al.*, 1989; Blanke and Raynaud, 1997; Rodgers *et al.*, 2003; Fukumori *et al.*, 2004]. Il est également alimenté par "l'océan intérieur" via le NECC et le SEC [Johnson and McPhaden, 1999].

Le transport du Sous-Courant Equatorial, de l'ordre de 12 ± 3 Sv vers 143°E, augmente jusqu'à un maximum de 35 ± 3 Sv entre 155°W et 125°W, région du maximum d'intensité des alizés [Tomczak and Godfrey, 2003; Fieux, 2010]. L'intensité de l'EUC subit de fortes variations saisonnières, avec un maximum en mai à l'est, et en juin à l'ouest, et d'importantes variations interannuelles. En période d'El Niño (alizés plus faibles qui peuvent même s'interrompre), il peut disparaître complètement pendant plusieurs mois.

¹ La thermocline est une tranche d'eau dans laquelle se fait la transition entre les eaux chaudes de surface et les eaux froides profondes. Elle s'étend environ de 200 à 1000 m en moyenne, et est caractérisée par un gradient de température.

vii) Le Courant Equatorial Intermédiaire (EIC) et les « jets » équatoriaux

Sous l'EUC, le Courant Equatorial Intermédiaire (EIC) s'écoule le long de l'équateur vers l'ouest (Figure III-3). A 165°E, il s'étend de 200-280 à 450 m, avec des vitesses atteignant 0.2 m.s^{-1} vers 350-400 m selon la saison (Figure III-5, a) [Delcroix and Henin, 1988]. Son transport est d'environ $7 \pm 5 \text{ Sv}$.

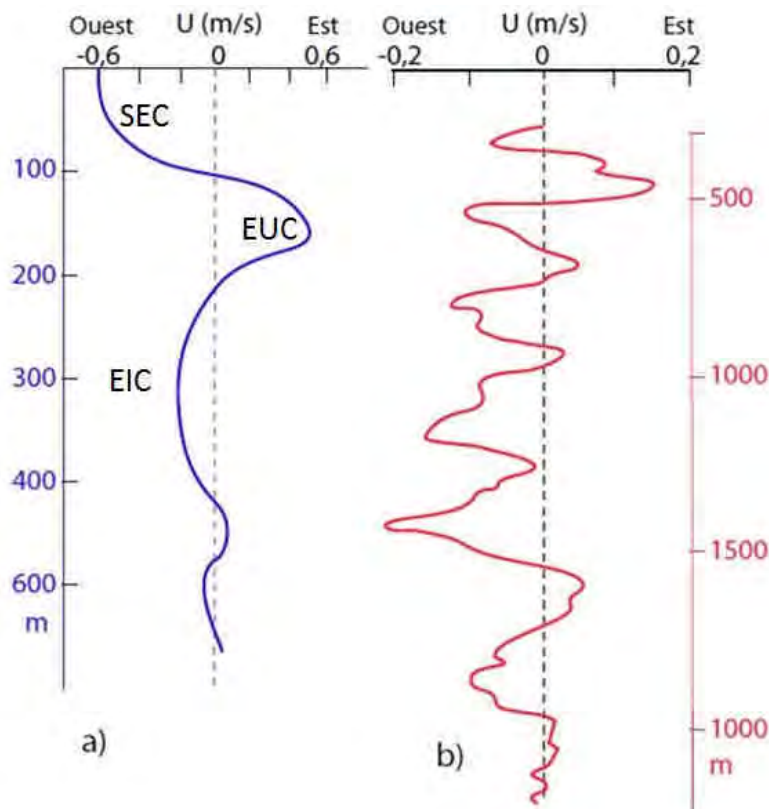


Figure III-5. Profils de la composante zonale du courant à l'équateur vers 165°E, a) de 0 à 600 m [Delcroix and Henin, 1988], b) de 250 à 1200 m [Firing, 1987].

De récentes études de traceurs géochimiques dans la région suggèrent que les eaux transportées par ce courant qui s'écoule vers l'ouest, auraient été enrichies en néodyme dissous au niveau des côtes de l'Amérique latine [Grenier et al., 2013].

De plus, à l'équateur, en profondeur, les courants se présentent comme un empilement de courants zonaux atteignant jusqu'à $0,2 \text{ m.s}^{-1}$. Ils sont appelés jets équatoriaux (Figure III-5, b).

viii) Le Sous-Courant Equatorial Nord (NSCC) et le Sous-Courant Equatorial Sud (SSCC)

Le Sous-Courant Equatorial Nord (NSCC) et le Sous-Courant Equatorial Sud (SSCC) sont des courants situés sous la thermocline de part et d'autres de l'EIC, respectivement entre 2° et 4°N et 2° et 4°S , et ils s'écoulent vers l'est (Figure III-4). A 165°E, leur transport atteint $15 \pm 7 \text{ Sv}$ pour le NSCC et $9 \pm 3 \text{ Sv}$ pour le SSCC. Plus à l'est, à 155°W, leurs transports diminuent (à environ 8 Sv pour le NSCC et 4 Sv pour le SSCC). Ces courants s'éloignent ensuite de l'équateur et leur profondeur diminue en s'écoulant vers l'est [Tomczak and Godfrey, 2003].

ix) L'upwelling équatorial

Bien que les composantes zonales des courants équatoriaux soient les plus importantes, il faut également considérer les courants verticaux (Figure III-6). A l'équateur, les alizés et l'inversion de la force de Coriolis induisent une divergence qui entraîne un upwelling équatorial dans les 100 à 200 premiers mètres. L'upwelling fait remonter vers la surface les eaux sous-jacentes plus froides, particulièrement dans l'est du bassin, où la thermocline est plus proche de la surface (Figure III-6).

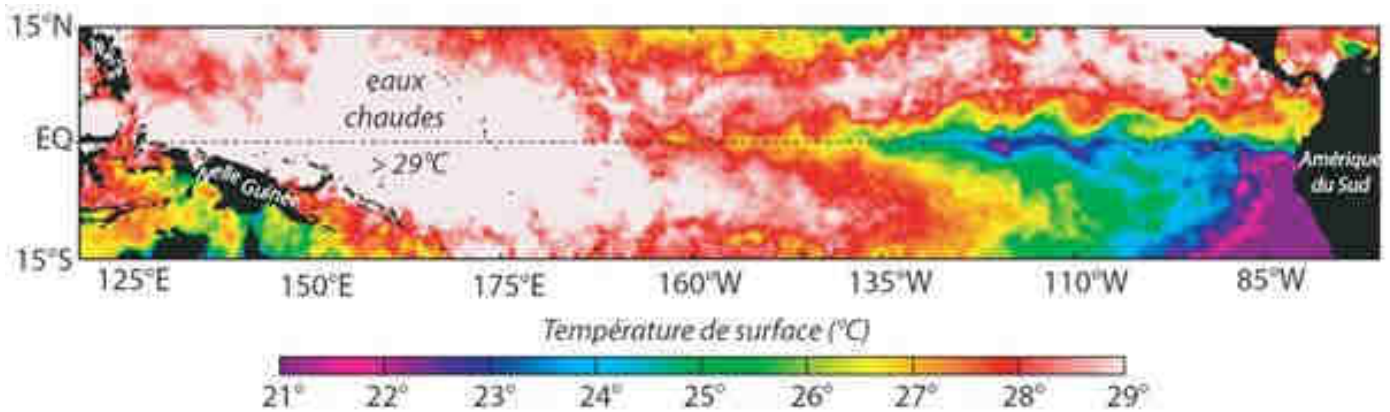


Figure III-6. Image satellite de la température de surface (°C) de l'océan Pacifique Equatorial, prise le 30 juin 2004 (<http://podaac.jpl.nasa.gov/GHRSST>). On distingue à l'est, l'upwelling équatorial et les ondes d'instabilités. A l'ouest, on distingue en blanc la région de température supérieure à 29°C, appelée « warm pool ». [Fieux, 2010]

A l'ouest du Pacifique Equatorial, l'upwelling équatorial n'est pas visible. En effet, la couche chaude mélangée y est plus épaisse induisant une thermocline plus profonde qu'à l'est. De plus, les vents sont souvent moins forts qu'à l'est, diminuant la divergence des eaux de surface. Le transport de l'upwelling équatorial de l'océan Pacifique est estimé à environ 47 Sv [Fine et al., 1987].

Entre le SEC (portant à l'ouest) et le NECC (portant à l'est), la force de Coriolis induit une convergence qui entraîne des mouvements verticaux descendants, des downwellings (Figure III-3). Il apparait ainsi des cellules de circulation méridienne, dont il faut tenir compte dans les bilans.

III.3. Focus sur la mer des Salomon et la mer de Bismarck

Le Pacifique équatorial ouest est une zone de passage pour les courants de bord ouest avant que ceux-ci ne soient redistribués dans les différents courants équatoriaux [Fine et al., 1994]. Ce bassin est bordé par la Papouasie Nouvelle-Guinée et par l'Australie, et de nombreuses îles y sont parsemées (Figure II-2). Cette répartition géographique couplée à une topographie très accidentée mène à une circulation complexe décrite brièvement ci-dessous et synthétisée sur la Figure III-7.

Au large des Philippines, alors que le flux principal du NEC bifurque vers le nord pour former le courant des Philippines, l'autre branche du NEC s'oriente vers le sud dans le tourbillon de Mindanao qui alimente ensuite le NECC (Figure III-7). Le courant de Mindanao s'étend sur environ 100 km et se rétrécit vers le sud. Le transport du courant de Mindanao oscille entre 25 Sv et 35 Sv.

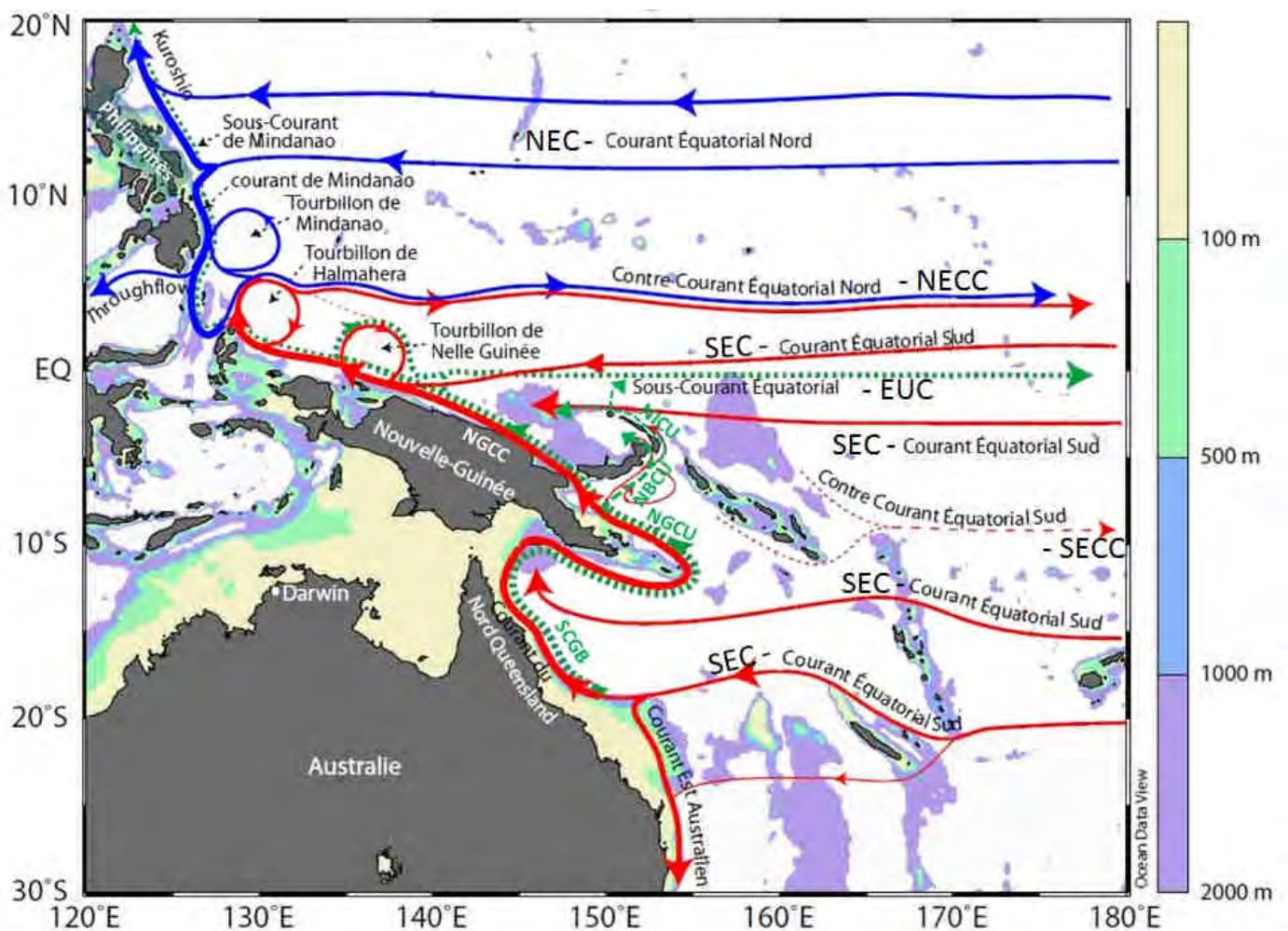


Figure III-7. Circulation équatoriale à l'ouest de l'océan Pacifique ; masses d'eau de l'hémisphère nord en bleu, de l'hémisphère sud en rouge et sous courant en verts. NGCC = Contre-Courant de Nouvelle-Guinée ; NGCU = Sous-Courant de Nouvelle-Guinée ; SCGB = Sous-Courant de la Grande Barrière ; NBCU = Sous-courant de Nouvelle Bretagne ; NICU = Sous-Courant de Nouvelle Irlande. Bathymétrie ODV, les fonds blancs représentent les profondeurs supérieures à 2000 m. (d'après Delcroix et al., 1992; Fioux, 2010; Fine et al., 1994; Johnson et al., 2002; Kashino et al., 1996, 2007)

Plus au sud, au nord-est de l'île d'Halmahera, le tourbillon anticyclonique d'Halmahera est alimenté par le Courant Côtier de Nouvelle Guinée (NGCC, Figure III-7) et le Sous-Courant de Nouvelle Guinée (NGCU, Figure III-7) dont le transport est compris entre 8 Sv et 14 Sv. Pendant la période de la mousson d'été, le tourbillon d'Halmahera est bien développé. En mousson d'hiver, la partie supérieure du NGCC s'écoule en sens inverse vers le sud-est. Le très fort NGCU s'écoule constamment vers le nord-ouest et alimente l'EUC (Figure III-7).

En arrivant au niveau de la Nouvelle-Bretagne, le NGCU se divise en deux branches. La branche principale conserve le nom de NGCU et entre dans la mer de Bismarck via le détroit de Vitiaz (Figure II-2, Figure III-7). L'autre branche, plus faible, forme le Sous-Courant de Nouvelle-Bretagne (NBCU) qui se dirige alors vers le nord-est [Ridgway *et al.*, 1993; Melet *et al.*, 2010; Cravatte *et al.*, 2011]. En arrivant au niveau de la Nouvelle-Irlande, le NBCU se divise à son tour en deux branches, la première passe directement dans la mer de Bismarck via le chenal de St Georges et l'autre passe par le détroit de Salomon pour former le Sous-Courant de Nouvelle-Irlande (NICU) [Butt and Lindstrom, 1994; Melet *et al.*, 2010]. Au nord de la Nouvelle-Irlande, le NICU se divise en deux parts à peu près égales. L'une se dirige vers le sud-ouest dans la mer de Bismarck, l'autre vers l'est et vient directement alimenter l'EUC.

IV. HYDROGRAPHIE

L'hydrographie est l'étude des masses d'eau, de leur formation, de leurs transports et de leur mélange. Une masse d'eau est définie comme un volume d'eau d'origine connu, caractérisé par des caractéristiques hydrologiques assez homogènes tels que la température (T en $^{\circ}\text{C}$) et la salinité (S) qui sont conservatifs, mais aussi par d'autres paramètres tels que les concentrations en oxygène dissous (O_2 en $\mu\text{mol.kg}^{-1}$), en éléments nutritifs (nitrates, phosphates, silicates...) ou encore toute autre grandeur permettant de la distinguer d'autres masses d'eau voisines. Les masses d'eau sont portées par les courants océaniques (tels que ceux décrits précédemment). Un courant océanique peut transporter plusieurs masses d'eau ; et une même masse d'eau peut être transportée par plusieurs courants.

La région du Pacifique Equatoriale ouest est parfois décrite comme le carrefour des masses d'eau [Fine et al., 1994]. Celles-ci sont assez nombreuses dans la région, c'est pourquoi s'ensuit une description détaillée des masses d'eau du Pacifique.

IV.I. Maximum de salinité subtropical, Eaux tropicales (TW) nord et sud

Dans les régions subtropicales, autour de 20°N et 20°S , où la salinité de surface est maximale, se forment deux masses d'eau salées appelées respectivement Eau Tropicale du Pacifique Nord (NPTW) et Eau Tropicale du Pacifique Sud (SPTW) qui subducent sous les eaux plus légères de la région équatoriale. Leur densité est comprise entre 24.3 et 25.3 kg/m^3 . Les diagrammes θ - S de stations situées dans les deux régions où le maximum de salinité subtropical est en surface soulignent les différences de caractéristiques entre le Pacifique Nord et le Pacifique Sud (Figure IV-I). La NPTW est moins salée ($S = 35.3 - 35.4$) que la SPTW ($S = 36.4 - 36.7$) [Tsuchiya et al., 1989]. La SPTW est transportée par le SEC puis jusqu'à l'équateur via les courants de bords ouest [Kessler, 1999]. Dans la bande équatoriale, elle rencontre la NPTW. Leurs différences de salinité induisent un fort gradient de salinité autour de l'équateur [Tsuchiya et al., 1989].

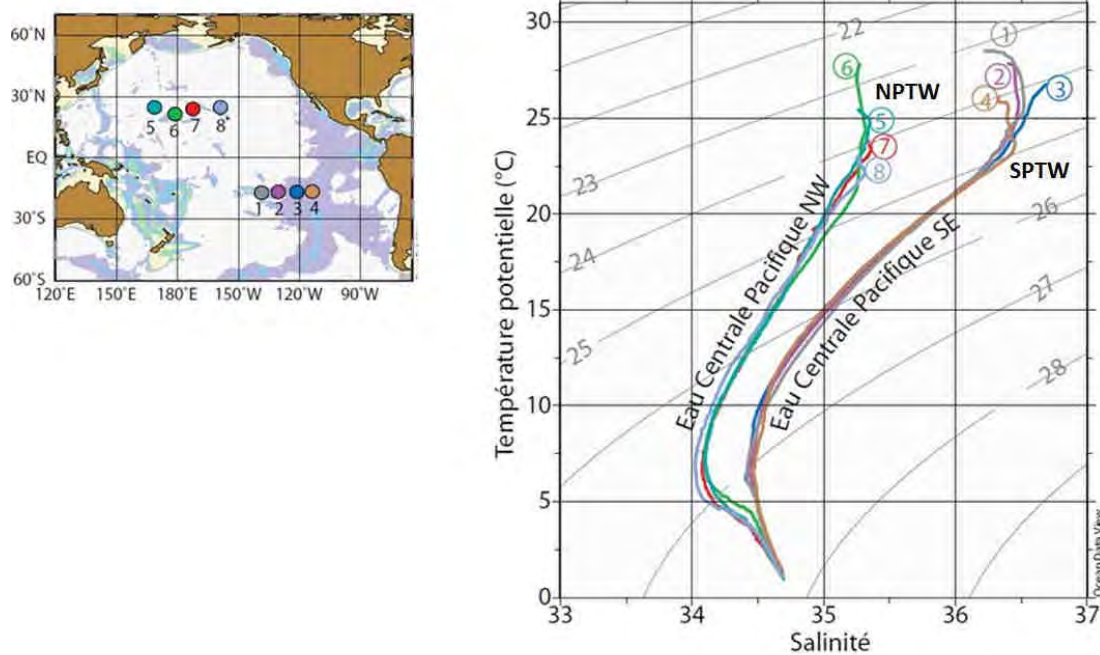


Figure IV-I. Diagrammes θ - S de stations situées dans les deux régions où le maximum de salinité subtropical est en surface. Les stations 1 à 4 sont situées dans le gyre anticyclonique sud et les stations 5 à 8 sont situées dans le gyre anticyclonique nord. Profils issus de la base de données WOCE. [Fieux, 2010]

IV.2. Les eaux centrales (CW) et équatoriales (EW)

Sous les eaux Tropicales décrites ci-dessus (TW) s'écoulent les eaux centrales (CW). Elles se forment dans les régions de convergence subtropicale, puis sont subductées sous les eaux plus légères. Elles n'existent que dans les régions comprises entre les deux zones de convergence subtropicale nord et sud. Leur densité est comprise entre 25.8 et 26.5 kg.m^{-3} . Leurs caractéristiques couvrent une large gamme de température et de salinité ($T = 10 - 20^\circ\text{C}$; $S = 33.5-35.5$) qui ne suffisent alors pas pour les décrire. Elles se distinguent des eaux tropicales notamment par leur concentration en oxygène comprise entre $140 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ et $160 \mu\text{mol.kg}^{-1}$. En raison de la grande extension de l'océan Pacifique, et de la variabilité des conditions atmosphériques de surface, ils se forment plusieurs espèces d'Eaux Centrales aux caractéristiques θ - S différentes. Il existe six variétés d'eaux de la thermocline : l'Eau Centrale du Pacifique Nord-Ouest (WNPCW), l'Eau Centrale du Pacifique Nord-Est (ENPCW), l'Eau Equatoriale du Pacifique Nord (NPEW), l'Eau Equatoriale du Pacifique Sud (SPEW), l'Eau Centrale du Pacifique Sud-Ouest (WSPCW), et l'Eau Centrale du Pacifique Sud-Est (ESPCW). La distribution spatiale de chacune de ces masses d'eau est schématisée sur la Figure IV-2, ainsi que les régions de subduction où la salinité dépasse 36 en surface et en subsurface (en aout) dans le gyre anticyclonique sud.

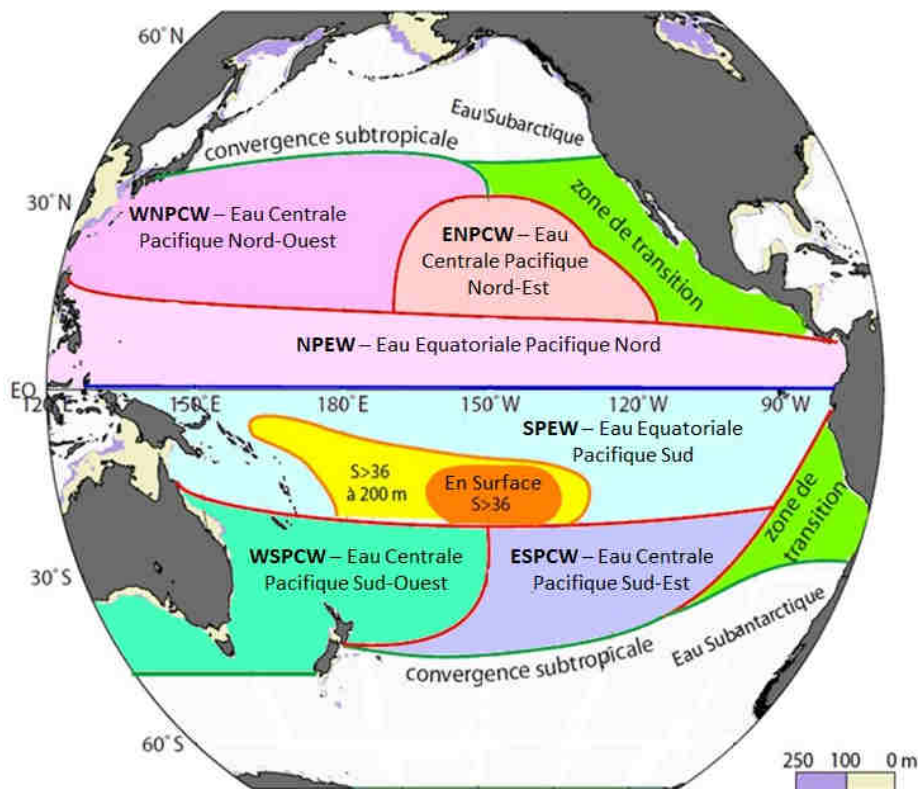


Figure IV-2. Distribution des différentes eaux de la thermocline dans l'océan Pacifique. Les zones vertes correspondent aux régions de transition avec l'eau Subarctique et l'eau Subantarctique. La zone où la salinité moyenne en aout est supérieure à 36 en surface est représentée en orange (zone du maximum de salinité subtropical). Celle où la salinité est supérieure à 36 à 200 m de profondeur est représentée en jaune [Tomczak and Godfrey, 2003].

i) L'Eau Centrale du Pacifique Sud-Ouest et Sud-Est (WSPCW et ESPCW)

L'eau centrale du Pacifique Sud-Ouest (WSPCW), formée dans la zone de convergence subtropicale entre la Tasmanie et la Nouvelle-Zélande [Tsuchiya, 1981; Tomczak and Godfrey, 2003; Qu et al., 2009], est la plus salée [Tsuchiya et al., 1989; Sokolov S. and Rintoul S., 2000; Tomczak and Godfrey, 2003]. Elle rejoint les tropiques via le gyre subtropical où elle s'écoule sous les eaux tropicales. Celle du Pacifique Sud-Est (ESPCW) est moins salée. Les caractéristiques θ -S de surface correspondant à l'eau centrale du Pacifique Sud-Est indiquent qu'elle se forme entre 180° et 150° W. A l'est de 110°W, les salinités dans la thermocline diminuent (jusqu'à 34.1 à l'est de 90°W).

ii) L'eau Centrale du Pacifique Nord-Ouest et Nord-Est (WNPCW et ENPCW)

L'eau centrale du Pacifique Nord-Ouest (WNPCW) est la plus importante des eaux du Pacifique nord. Elle se forme dans la zone de convergence subtropicale nord (au sud-est du Kuroshio) où les salinités de surface sont plus faibles qu'au sud puis elle est entraînée par la circulation anticyclonique. L'eau centrale du Nord-Ouest est ainsi moins salée que les deux Eaux Centrales du Sud. L'eau centrale du Pacifique Nord-Est se distingue par la salinité la plus faible de toutes les eaux Centrales du Pacifique, aux températures inférieures à 17°C. La zone de mélange entre les deux masses d'Eaux Centrales du Nord Pacifique se trouve vers 170°W.

iii) L'eau Equatoriale du Pacifique Nord et Sud (NPEW et SPEW)

L'eau équatoriale est formée par l'upwelling de l'eau profonde qui atténue considérablement le minimum de salinité dû aux eaux intermédiaires. Au-dessus de 500 m, deux variétés d'eaux équatoriales sont présentes : celle du Pacifique Sud (SPEW) et celle du Pacifique Nord (NPEW) dont les caractéristiques sont intermédiaires entre celles des Eaux Centrales du Pacifique Nord et des Eaux Centrales du Pacifique Sud.

La couche supérieure ($\theta > 17^\circ\text{C}$) de la SPTW est formée par subduction des eaux de surface de la région subtropicale ayant une forte salinité ($S > 36$, $T > 26^\circ\text{C}$). Les couches de surface de la NPEW se forment, à l'ouest du Pacifique équatorial, par mélange d'Eau Central du Nord-Ouest et d'Eau équatoriale du Pacifique Sud (entre 10°C et 15°C), dans les zones de forts cisaillements du NECC et du SEC. Avec une température supérieure à 18-20°C, elle représente l'eau la moins salée des eaux de la thermocline à cause des importantes précipitations qu'elle subit au niveau de la zone de convergence intertropicale. La frontière entre les deux Eaux Equatoriales est située le long de l'équateur, ce qui traduit le peu de communications entre les circulations du Pacifique nord et du Pacifique sud.

Les eaux tropicales et centrales sud rejoignent l'équateur via les courants de bord ouest. Elles alimentent ainsi l'EUC [Tsuchiya et al., 1989; Fine et al., 1994; Qu et al., 2009]

IV.3. Les Eaux Intermédiaires

Entre 600 et 1200 m de profondeurs, les eaux sont caractérisées par des minima de salinité. Ces minima traduisent la présence d'eaux intermédiaires qui peuvent soit être originaires d'Antarctique, soit du Pacifique nord. Ces eaux intermédiaires s'écoulent sous les eaux de la thermocline [Talley, 1993; Tsuchiya and Talley, 1998; Bostock et al., 2010].

i) L'Eau Antarctique Intermédiaire (AAIW)

Au sud, l'Eau Antarctique Intermédiaire (AAIW) se forme au niveau du front Subantarctique, en particulier au sud-est de l'océan Pacifique, par subduction, dans la zone où les salinités de surface sont faibles. Elle est caractérisée par un minimum de salinité. Elle est généralement riche en oxygène avec des concentrations comprises entre 250 et 300 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Sa densité est proche de $27.3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. L'AAIW est entraînée dans la circulation anticyclonique sud dans un large mouvement vers l'ouest au cours duquel elle est érodée avec les eaux sus-jacente et sous-jacente. Vers l'équateur, les mélanges avec l'eau profonde et les eaux centrales l'ont complètement érodée. Elle pénètre dans mer de Bismarck principalement via le NGCU [Fine et al., 1994; Sokolov S. and Rintoul S., 2000; Bostock et al., 2010].

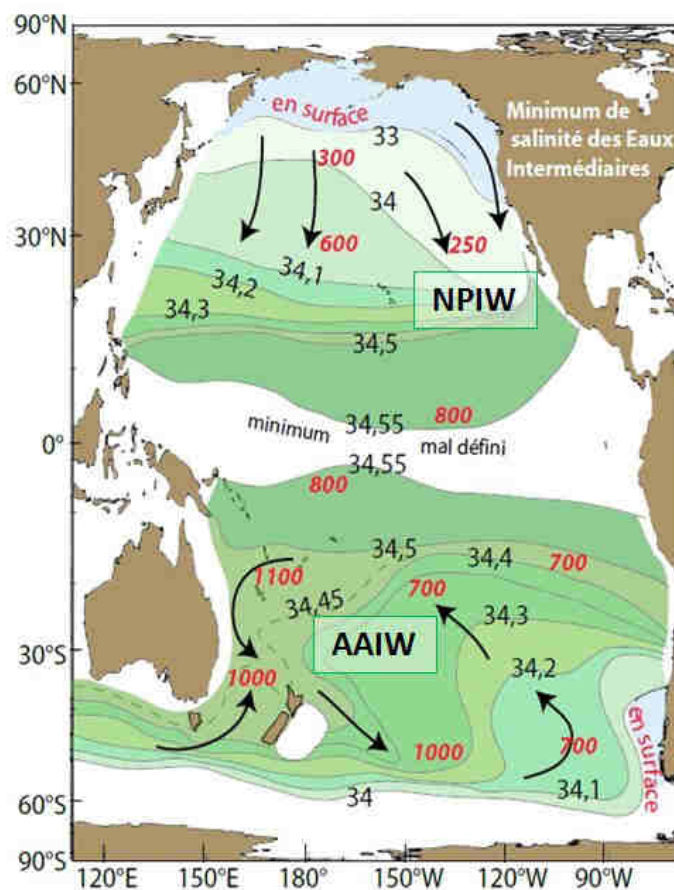


Figure IV-3. Salinité à la profondeur du minimum de salinité, indiquant l'expansion des eaux intermédiaires dans l'océan Pacifique. La profondeur du minimum est indiquée en rouge (en mètres). En bleu clair sont représentées les régions où la salinité de surface est plus basse que celle du minimum des eaux intermédiaires [Tomczak and Godfrey, 2003; Fieux, 2010].

ii) L'Eau Intermédiaire du Pacifique Nord (NPIW)

L'Eau Intermédiaire du Pacifique Nord (NPIW) se forme principalement au niveau du front situé entre le Kuroshio et l'Oyashio. Elle diffuse à travers le front et est entraînée vers l'est, par subduction, dans le circuit anticyclonique nord. Elle est caractérisée par un minimum de salinité qui, à 30°N, est situé vers 150 m de profondeur à l'est ($S = 33.5$), et vers 800 m à l'ouest ($S = 34.1$). Sa densité est de 26.9 kg.m^{-3} . Sa concentration en oxygène est très faible, elle est comprise entre 0 et $150 \mu\text{mol.kg}^{-1}$. Le cœur de la NPIW est moins profond et moins salé que celui de l'AAIW. Dans la zone équatoriale, ces deux eaux intermédiaires se mélangent. L'eau profonde diffuse lentement par upwelling dans les couches sus-jacentes, et les variations de salinité sur la verticale deviennent très faibles dans la NPIW.

Toutes les eaux décrites ci-dessus rejoignent l'équateur via les boucles de circulation décrites dans la Figure III-7 et s'écoulent dans bande équatoriale via le système de courants équatoriaux décrit auparavant. Ainsi, l'EUC transporte essentiellement les eaux tropicales et centrales [Tsuchiya et al., 1989]. Le NSCC et le SSCC sont essentiellement constitués des eaux centrales et modales (non discutées dans ce manuscrit de thèse). Le NICC et le SICC transporte l'AAIW [Stramma et al., 2010]. L'EIC est majoritairement formé d'eaux issues du Pacifique Equatorial Est. Le tableau ci-dessous synthétise les caractéristiques des principales masses d'eau pour cette étude.

Table IV.I. Acronymes et significations des masses d'eau suivi de leurs caractéristiques : origine, température, densité, concentration en oxygène et salinité. Les courants dans lesquels elles circulent sont spécifiés (cf Table I.I pour la signification des acronymes des courants).

	Masses d'eau		Origine	T° potentielle θ (°C)	Densité (kg/m ³)	O ₂ ($\mu\text{mol/kg}$)	Salinité	Courants	Références
	Acronyme	Signification en Anglais							
Eaux Tropicales	NPTW	North Pacific Tropical Water	Région subtropicale Nord		24.3-25.3		35.3 - 35.4	NEC, EUC	Tsuchiya et al., 1989
	SPTW	South Pacific Tropical Water	Région subtropicale sud	18-25	24.3-25.3	< 160	36.4 - 36.7	SEC, NGCU /NGCC, NICU/NGCU, EUC	Tsuchiya et al., 1989
Eaux Equatoriales	SPEW	South Pacific Equatorial Water	Subduction des eaux de surface dans les tropiques	18-20	24.3-25.3	140	35.6–35.8	NICU, EUC	Cravatte et al., 2011; Tomczak and Godfrey, 2003; Tomczak and Hao, 1989; Tsuchiya et al., 1989; Qu and Lindstrom, 2002
	NPEW	North Pacific Equatorial Water	Région entre les gyres subtropicaux	18-20	24.3-25.3		34.9	NECC, EUC	Tomczak and Godfrey, 2003
Eaux Centrales	WNPCW	Western North Pacific Central Water	Font subtropical Nord	10-17	25.8-26.4	< 160	33.5-34.5	NECC, EUC	Tomczak and Godfrey, 2003; Pikard and Emery 1990
	WSPCW	Western South Pacific Central Water	Eone de convergence subtropicale entre la Tasmanie et la Nouvelle Zélande	10-17	26.1-26.7	160	35-35.5	SEC, NGCU /NGCC, NICU/NGCU, EUC	Qu et al., 2009; Tsuchiya, 1981, 1989; Tomczak and Hao, 1989; Qu and Lindstrom, 2002; Tomczak and Godfrey, 2003; Sokolov S. and Rintoul S., 2000
Eaux Intermédiaires	AAIW	AntArctic Intermediate Water	Front Subantarctique	3-6	27.1 - 27.3	160-300	34.3–34.5	NGCU, EIC, NSCC, SSCC	Tsuchiya and Talley, 1998; Tsuchiya 1991
	NPIW	North Pacific Intermediate Water	Front entre le courant de Kuroshio et le courant d'Oyashio	3-6	26.5 - 27.3	0 - 150	33.5-34.1	NGCU, EIC, NSCC, and SSCC	Fine et al., 1994; You, 2003 Talley, 1993; You, 2003

V. BIOLOGIE DU PACIFIQUE EQUATORIAL

Dans cette partie, une description synthétique de l'activité biologique de notre région d'étude est présentée. Le Pacifique équatorial est caractérisé par un écosystème diversifié et peut être divisé en deux sous-régions : le Pacifique est avec ses eaux froides et Pacifique ouest avec ses eaux chaudes (Warm pool, Figure III-6), qui sont dynamiquement et biochimiquement distinctes.

Les eaux froides de la partie est appartiennent à la région HNLC du bassin, où les faibles concentrations de fer dissous induisent une production de petit phytoplancton [Martin *et al.*, 1994] et où les phytoplanctons plus grands sont beaucoup moins abondants car consommés en permanence par les organismes brouteurs. Les éléments nutritifs sont apportés à la surface grâce à l'upwelling équatorial et ils permettent de maintenir une forte production nouvelle [Aufdenkampe *et al.*, 2002; Le Bouteiller *et al.*, 2003], qui représente environ 20 % de la production nouvelle mondiale [Chavez and Barber, 1987; Chavez and Toggweiler, 1995].

La partie ouest de l'océan Pacifique équatorial (la partie ouest de la Warm Pool) est caractérisée par les plus fortes moyennes de températures annuelles de surface de l'eau de mer sur le globe, de 28°C à plus de 29,5°C. Contrairement à l'est du Pacifique équatorial, la production nouvelle y est faible, en raison notamment de la forte stratification du bassin ouest (thermocline profonde), où il n'y a pas d'upwelling équatorial et donc pas d'apport d'éléments nutritifs par les eaux profondes [Pena *et al.*, 1994]. Ces environnements pauvres en azote tels que la Warm Pool et les gyres océaniques sont généralement considérés comme des niches écologiques idéales pour les organismes fixateurs de diazote (N₂, Karl, 2002). Dans ces régions oligotrophes, les taux de fixation d'azote sont maximums. Notamment le long de la Papouasie Nouvelle-Guinée où les taux de fixation mesurés sont bien plus élevés qu'ailleurs, 610 ± 46 nmol/L/jours [Bonnet *et al.*, 2009], contre 62 et 130-200 nmol/L/jours dans la mer d'Arafura et en Méditerranées [Montoya *et al.*, 2004; Rees *et al.*, 2006].

Dans les eaux HNLC, riches en azote, les diazotrophes sont concurrencées par le phytoplancton non-diazotrophe, plus compétitif dans de telles conditions, comme les picophytoeucaryotes, les dinoflagellés et les diatomées [Chavez *et al.*, 1990]. Le fixateur d'azote le plus étudié est la cyanobactérie *Trichodesmium*, une grande cyanobactérie filamenteuse, de taille supérieure à 10 µm qui pourrait être responsable de plus de la moitié de la fixation d'azote marine [Capone *et al.*, 1997; Gruber and Sarmiento, 1997]. D'autres cyanobactéries unicellulaire plus petites (inférieures à 10 µm) peuvent également fixer l'azote [Zehr *et al.*, 2001; Church *et al.*, 2008], par exemple les espèces *Crocospaera* ou *Cyanothece*. Ces organismes étaient présents tout au long du transept durant la campagne EUCFe, contrairement à *Trichodesmium* [Bonnet *et al.*, 2009], présent uniquement dans la warm pool, et près des côtes de Papouasie-Nouvelle-Guinée. La fixation de N₂ se produit généralement dans des eaux chaudes dont la température est comprise entre 24 et 30°C [Staal *et al.*, 2003].

Durant la campagne EUCFe, il a été montré que les grandes cyanobactéries (>10 µm) étaient responsables de 89% des taux de fixation d'azote dans les eaux de surface proche de la côte, alors qu'entre 25 m et 67 m de profondeur, les petites cyanobactéries étaient responsables de 74% de la fixation totale d'azote sur l'ensemble des stations océaniques (et 83% si l'on inclut les stations côtières)[*Bonnet et al., 2009*]. Le pourcentage restant a été attribué aux grandes cyanobactéries.

Parmi les facteurs écologiques qui contrôlent la croissance des diazotrophes et la fixation de l'azote, le fer joue un rôle central [*Kustka et al., 2003*]. Le fer permet en effet d'augmenter le taux de croissance et de fixation d'azote des diazotrophes [*Berman-Frank et al., 2007*]. Dans le cas de *Trichodesmium*, ses besoins en fer sont 7 à 11 fois plus élevés que ceux du phytoplancton eucaryote qui assimile directement l'ion ammonium biodisponible dans la colonne d'eau [*Kustka et al., 2003*], et jusqu'à 100 fois plus élevés que ceux des diazotrophes unicellulaires tels que *Cyanothece* [*Berman-Frank et al., 2007*]. Cela pourrait expliquer pourquoi *Trichodesmium* est le plus souvent observé dans les zones côtières [*Rueter et al., 1992*] à proximité des apports de fer, alors que les diazotrophes unicellulaires sont présents sur une plus grande gamme de concentrations de fer dissous. Ainsi, *Trichodesmium* étaient présents dans les eaux de surface où les concentrations en fer dissous étaient élevées, près de la côte de la Papouasie-Nouvelle-Guinée [*Bonnet et al., 2009; Slemons et al., 2010*].

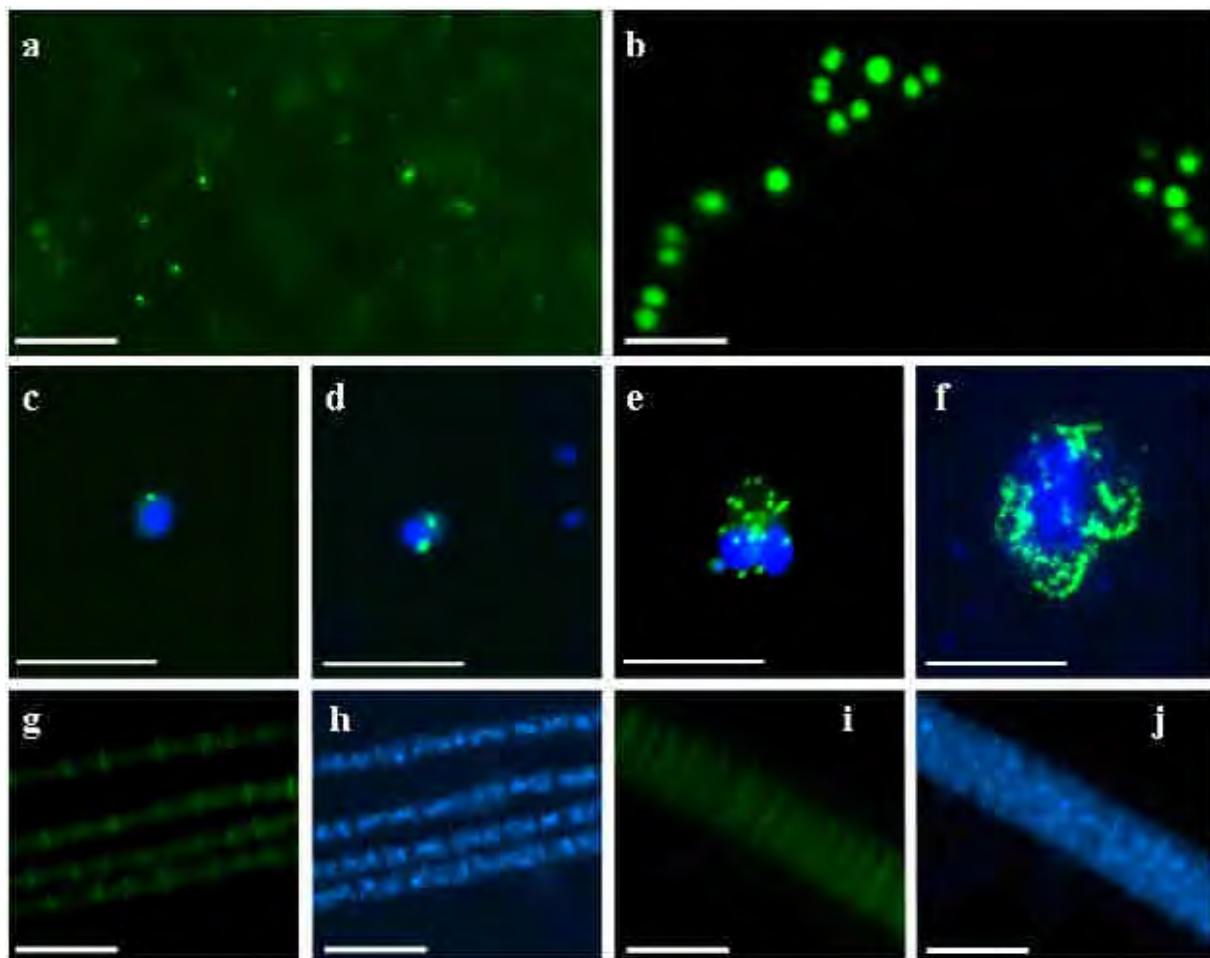


Figure V-I. Micrographies de cyanobactéries unicellulaires diazotrophes. **a-f)** cellules de cyanobactéries unicellulaires diazotrophes. **a)** taille picoplanctonique associé à une grande particule **b)** taille nanoplanctonique **c à f)** taille picoplanctonique avec de plus grandes eucaryotes. **g et h)** *Trichodesmium Tenue*; **i-j)** *Trichodesmium Contortum*. Echelles = 20 µm. [*Bonnet et al., 2009*]

Chapitre III. Méthodes

I. Conditions ultra-propres.....	III
II. Techniques d'échantillonnages de l'eau de mer.....	II3
III.Détermination de la composition isotopique du fer dissous.....	II5
III.1. Le MC-ICPMS : introduction.....	II5
III.2. Protocole analytique pour la mesure de la composition isotopique du fer dissous dans l'eau de mer	II8
IV. Les particules en suspension et autres échantillons.....	II1
IV.1. Échantillonnage et dissolution des particules en suspension et autres échantillons :	II1
IV.1.1. Les particules en suspension	II1
IV.1.2. Autres échantillons.....	II2
IV.2. Les mesures multi-élémentaires.....	II6
IV.2.1. La mesure sur ICPMS Haute Resolution Element XR (Thermo-Fisher).....	II6
IV.2.2. Le traitement des données.....	II6
IV.3. La mesure de la composition isotopique du fer.....	II9
V. Validation et contrôle des performances de l'analyse du fer:	II1
V.1. Les blancs de chimie.....	II1
V.2. Les rendements	II3
V.3. Précision et exactitude.....	II3
VI. Biais de masse et interférences sur le MC-ICPMS.....	II5
VI.1. Fractionnement instrumental et interférences	II5
VI.2. Modification du protocole d'analyse de la composition isotopique du fer.....	II4

Une grande partie de ma thèse, soit environ deux tiers du temps, a été consacrée au traitement chimique de mes échantillons, à la mesure de leur composition isotopique en fer ainsi qu'au développement analytique publié dans la revue *Analytical Chemistry* [*Lacan, Radic, Labatut et al., 2010*].

Dans ce troisième chapitre, je présente une synthèse des principales techniques employées durant ma thèse en abordant i) les conditions ultra-propres que requiert l'analyse des métaux trace, notamment le fer ; ii) les techniques d'échantillonnage ; iii) la détermination de la composition isotopique du fer dissous, travaux qui ont fait l'objet d'un article au tout début de ma thèse ; iv) le traitement analytique pour les particules en suspension et pour d'autres échantillons, tels que des sédiments, des eaux de rivières ou des aérosols ; v) la validation des données et le contrôle permanent des performances de la mesure ; vi) l'amélioration des mesures effectuées sur MC-ICPMS, notamment en ce qui concerne les corrections du biais de masse et le contrôle des interférences .

I. CONDITIONS ULTRA-PROPRES

Le fer est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre (en masse, *Taylor, 1964; Wedepohl, 1995*). Cependant, du fait de sa faible solubilité dans l'eau de mer [*Johnson et al., 1997*], il y est présent à l'état de trace (concentrations de l'ordre de 10^{-9} mol/L). Ainsi les échantillons d'eau de mer, notamment ceux provenant des eaux de surface où le fer est quasiment entièrement consommé par les producteurs primaires, et ceux provenant de l'océan ouvert, sont extrêmement sensibles aux contaminations. En effet, un échantillon de 20L d'eau de mer de surface peut ne contenir que 22 ng de fer dissous (pour une concentration de 0.02 nM), il contient alors autant de fer qu'une particule de poussière de 500 ng (qui serait constituée comme la croûte continental d'environ 4% de fer). Préserver un tel échantillon de toute contamination, du prélèvement jusqu'à la mesure, constitue alors un défi considérable.

Ainsi toutes les manipulations s'effectuent en salle blanche au laboratoire (ISO 7, classe 10 000) ou en container propre à bord (ou bulle plastique alimentée d'air filtré le cas échéant). Grâce à une circulation d'air filtré, ces salles sont en surpression, empêchant ainsi toute entrée d'air extérieur potentiellement chargé en particules. Les échantillons ainsi que les réactifs et récipients qui entreront en contact avec ces derniers, sont systématiquement manipulés sous une hotte à flux laminaire (ISO 4, class 10, Figure I-I). La concentration des particules dans l'air est contrôlée plusieurs fois par an. Le manipulateur porte systématiquement une blouse avec une capuche et des gants.



Figure I-I. Conditions de propreté en salle blanche. A gauche photo de la hotte à flux laminaire classe 10 du LEGOS. A droite, photo de l'équipement porté systématiquement en salle blanche.

Les blancs des différents réactifs sont toujours contrôlés avant leur utilisation. L'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO₃) sont les réactifs les plus utilisés. Ceux-ci sont généralement bi-distillés (noté 2Q) au LEGOS. Si le blanc de fer est **inférieur à 15 ppt**, alors ils sont utilisés dans la confection des réactifs. Si ça n'est pas le cas, des acides Suprapurs commerciaux, dont la concentration en fer est garantie inférieure à 10 ppt, sont utilisés. Tous les autres acides utilisés (tels que l'acide fluorhydrique HF ou le peroxyde d'hydrogène H₂O₂) sont des réactifs Suprapur commerciaux. L'eau déionisée (appelée eau mQ ici) utilisée pour les rinçages et pour la confection des réactifs était au début de ma thèse obtenue par passage de l'eau du robinet sur un système Hélix puis sur un système Milli-Q millipore®. Si en moyenne la concentration en fer de cette eau était de 3.5 ppt, il arrivait que cette eau soit parfois moins propre (90 ppt). De façon à éviter de tels écarts, nous avons fait l'acquisition d'un système de purification Milli-Q Integral avec Q-Pod Element® qui fournit cette eau propre directement sous la hotte à flux laminaire, permettant d'obtenir systématiquement des **blancs d'eau mQ inférieurs à 1 ppt**.

Tout le matériel qui est potentiellement en contact avec les échantillons ou avec les réactifs utilisés dans les différents protocoles est soigneusement lavé à l'acide puis conservé après rinçage en eau Milli-Q Element®. Les protocoles de lavage pour les différents types de matériel sont détaillés en Annexe I. On dit alors que ce matériel est propre. Avant leur utilisation, l'eau Milli-Q Element est vidée. Le matériel est utilisé uniquement sous la hotte à flux laminaire. Si ce matériel doit être transporté hors de la salle blanche, il est protégé systématiquement d'au moins deux sacs plastiques (le premier sac est rincé à l'intérieur avec de l'eau distillée). Directement après utilisation le matériel est rincé trois fois à l'eau Milli-Q puis stocké en eau Milli-Q en attendant le prochain lavage. Pendant ma thèse, j'ai veillé à ce que le temps durant lequel le matériel reste sale soit le plus court possible. Ces protocoles de lavage sont proches du protocole conseillé par GEOTRACES (<http://www.geotraces.org/libraries/documents/Intercalibration/Cookbook.pdf>), et a fait ses preuves avec des niveaux de blancs de fer extrêmement faibles (voir section V.1).

II. TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGES DE L'EAU DE MER

Les échantillons d'eau de mer analysés et étudiés dans cette thèse ont été prélevés dans l'océan Pacifique équatorial lors de la campagne EUCFe, qui s'est déroulée du 15 août au 2 octobre 2006, à bord du R/V Kilo Moana (Figure II-1). Durant ma thèse, j'ai participé à deux campagnes océanographiques : la campagne INDOMIX entre le 9 et le 19 juillet 2010 ; et la campagne PANDORA du 21 juin au 1^{er} août 2012. Pendant la seconde campagne, j'ai participé au prélèvement des métaux traces. Cependant les échantillons de cette campagne ne font pas l'objet de cette thèse.

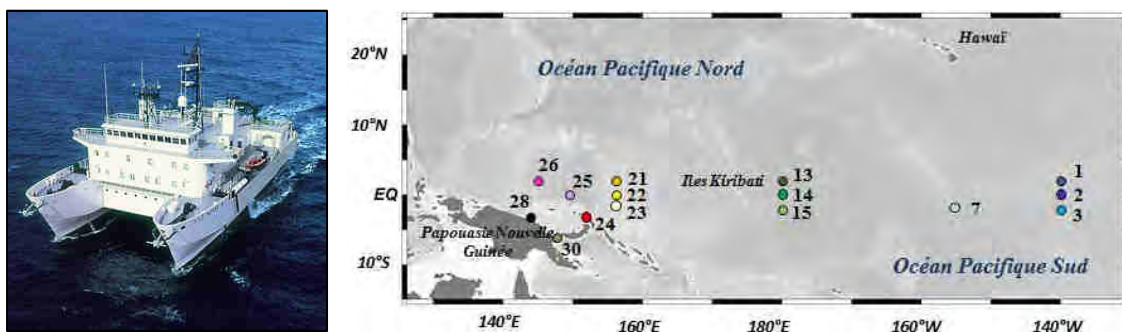


Figure II-1. Campagne EUCFe. A gauche, le bateau américain R/V Kilo Moana, à droite les stations de prélèvement durant la campagne EUCFe.

Les échantillons d'eau de mer ont été prélevés à l'aide d'une rosette dite « trace metal clean » prêtée par l'université de Victoria (Canada) à l'université de Washington (USA) et utilisée uniquement pour les métaux traces. L'armature métallique de la rosette était recouverte de peinture époxy afin d'éviter une éventuelle contamination. La rosette était raccordée à un câble Vectran®. Les 12 bouteilles Go-Flo (10L) ont été lavées suivant le protocole de *Measures et al.* [2008], juste avant la campagne (Figure II-2).

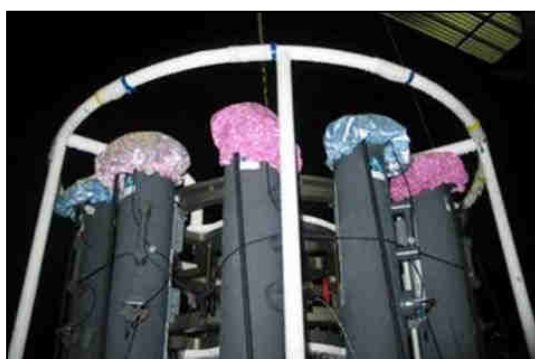


Figure II-2. Bouteilles Go-Flo sur la rosette propre avant déploiement. Chaque bouteille est protégée par une charlotte en plastique afin d'éviter que toute poussière entre dans la bouteille. Ces charlottes sont retirées juste avant le déploiement de la rosette.

Lors de la remontée, la fermeture successive des bouteilles a été déclenchée électroniquement. Une bathysonde CTD¹ (SeaBird SBE 911) était embarquée sur la rosette. Cette bathysonde était également équipée d'un capteur de concentration d'oxygène (voir Annexe 2). Immédiatement après la remontée, les bouteilles sont apportées dans une salle blanche artisanale, une « bulle », fait de film plastique et en surpression d'air filtré (Figure II-3).

¹ Le sigle CTD désigne un appareil de mesure de température, profondeur et conductivité (Conductivity Temperature Depth)



Figure II-3. Le laboratoire « bulle » durant la campagne EUCFe. A gauche, zone de prélèvement. A droite, aménagement d'une hotte à air filtré au sein de la bulle.

Les échantillons sont immédiatement filtrés par pressurisation d'air filtré afin de séparer la fraction dissoute et la fraction particulaire. La filtration a été effectuée à l'aide d'unités de filtration propres (en PFA, Savillex®) connectées à la bouteille Go-Flo et à un bidon rigide propre de récupération (10L en HDPE) par un tuyau PTFE propre (Figure II-4). Cette unité de filtration est équipée (sous une hotte avec un flux d'air filtré, Figure II-3) d'un filtre membrane Nuclepore® en polycarbonate de 90 mm de diamètre et de 0.45 µm de porosité, préalablement lavé. Après chaque filtration (Figure II-4), le filtre a été délicatement retiré (sous une hotte à air filtré à l'aide de pinces en téflon propres rincées entre chaque échantillon) et stocké tel quel dans une boîte en pétri propre, scellée à l'aide de Parafilm®. Le filtre n'a pas été séché. Les bouchons des bidons sont ensuite protégés à l'aide d'un film plastique, puis les bidons sont emballés dans deux sacs plastiques opaques, et rangés dans des caisses à température ambiante pour l'acheminement jusqu'au laboratoire du LEGOS où ils ont été stockés entre 4 et 6 ans avant leur traitement en salle blanche. Au laboratoire l'eau a été acidifiée à pH 1.8 au moins deux mois avant le début des manipes, mais en général le plus longtemps possible avant.



Figure II-4. La filtration. Sur la photo de gauche, entre la bouteille GO-FLO et le bidon de récupération on voit l'unité de filtration fermée reliée via un tuyau PTFE à la bouteille GO-FLO et au bidon de récupération. Sur la photo de droite, on voit l'unité de filtration ouverte après filtration, qui laisse apparaître le filtre. La seconde photo a été prise durant la campagne PANDORA et non pas la campagne EUCFe.

III. DETERMINATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU FER DISSOUS

Au tout début de ma thèse, et ainsi que pendant mon stage de master 2, j'ai participé au développement de la méthode de mesure des isotopes du fer dissous dans l'eau de mer, notamment en aidant à améliorer les blancs de chimie. Ces travaux ont fait l'objet d'un article *Lacan et al.*, [2010] présenté en Annexe 3. Ce papier détaille l'ensemble de la procédure, depuis le traitement chimique de l'échantillon (avec une étape de préconcentration et une étape de purification) jusqu'aux analyses isotopiques réalisées au spectromètre de masse couplé à une torche plasma et à multi-collection (MC-ICPMS). Dans cette partie, un préambule sur les spectromètres de masse à multi-collection est présenté avant un résumé de l'analyse de la composition isotopique du fer dissous dans l'eau de mer.

III.1. Le MC-ICPMS : introduction

Le spectromètre de masse couplé à une torche plasma et à multi-collection (MC-ICPMS), du modèle Neptune (Thermo Scientific) est l'instrument qui permet de mesurer la composition isotopique du fer. Il est équipé d'une haute résolution ($M/\Delta M^1$ compris entre 9000 et 13000 en mode haute résolution sur le ^{56}Fe).

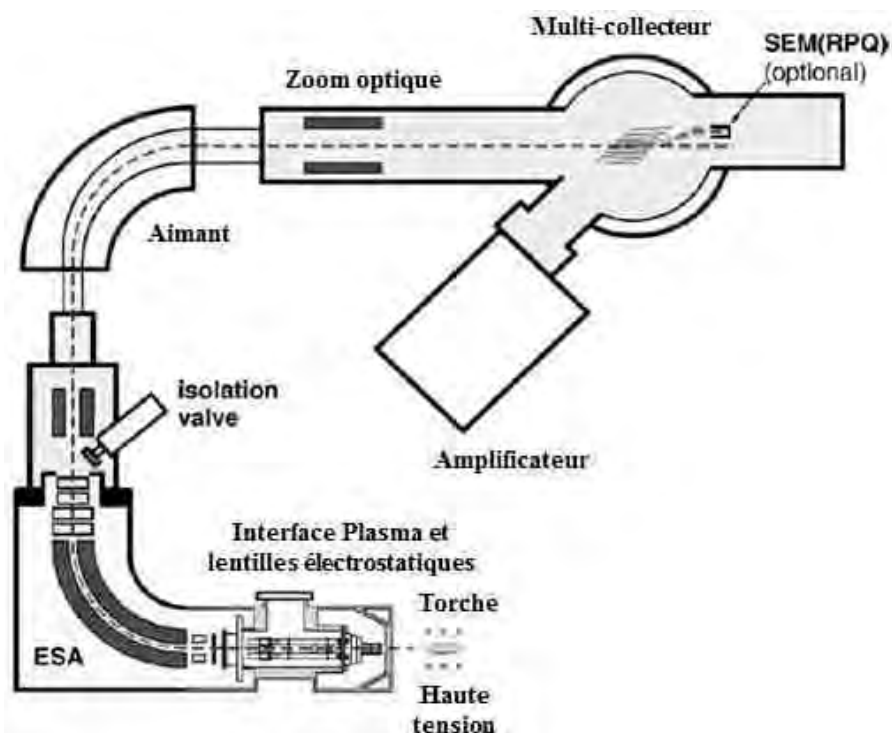


Figure III-I. Principe de fonctionnement d'un MC-IPMS ou spectromètre de masse couplé à une torche plasma et à multi-collection [Weyer and Schwieters, 2003].

¹ $M/\Delta M$ permet d'obtenir la résolution de masse de la mesure, où M est la masse de l'isotope considéré et ΔM la largeur du flanc de pic du signal. Voir Weyer and Schwieters (2003) pour plus de détails.

Cet instrument se base sur le couplage d'un plasma d'argon qui permet l'ionisation de l'échantillon et d'un spectromètre de masse équipé d'un aimant afin de séparer les ions de cet échantillon (Figure III-1). L'échantillon (en solution) est injecté dans un désolvateur (Apex-Q ou Apex-HF) qui transforme l'aérosol liquide en un aérosol sec. Ensuite l'échantillon est introduit, via un micronébuliseur, dans un plasma d'argon (Ar) où les températures atteignent 6000 à 8000 °C. Le désolvateur permet d'augmenter le ratio signal/bruit et de diminuer considérablement la formation d'oxydes et d'hydroxydes à l'intérieur du plasma. Le mélange échantillon/argon est alors ionisé, et accéléré. Puis une interface composée de deux cônes de nickel permet le passage entre la pression atmosphérique et le vide. Les ions sont ensuite focalisés à l'aide de lentilles électrostatiques. Ces ions passent ensuite au travers d'un filtre en énergie (ElectroStatic Analyser, ESA) qui permet une première déviation des ions en fonction de leur énergie cinétique. Ensuite, les ions passent dans un second filtre, un filtre de masse (l'aimant) qui permet de séparer les ions en fonction de leur masse bien précisément. Une fente d'admission Haute Résolution (large de 16 à 18 μm) à travers laquelle passent les ions, placée entre les lentilles et juste avant l'ESA, permet d'améliorer la séparation des masses. A la sortie de l'aimant, le faisceau ionique est divisé en autant de sous-faisceaux qu'il y a d'isotopes, et ceux-ci sont finalement collectés simultanément par un ensemble de collecteurs, les "cages de faraday" motorisées dont on peut régler la position en fonction des isotopes mesurés (Figure III-2).

La mesure des isotopes du fer est particulièrement délicate car ses isotopes sont interférés par des ions polyatomiques (par exemple $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ sur le ^{54}Fe , $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ sur le ^{56}Fe , $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$ sur le ^{57}Fe , *Weyer and Schwieters*, 2003). La haute résolution utilisée permet de "résoudre" (en d'autres termes de séparer) ces interférences.

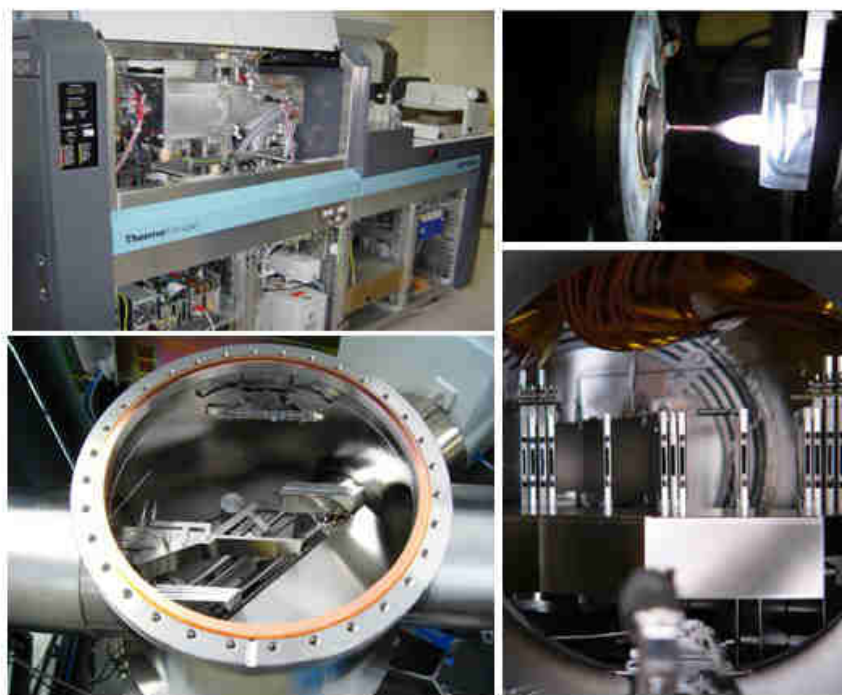


Figure III-2. Photos MC-ICPMS. En haut, à gauche le spectromètre de masse Neptune ouvert. En haut, à droite l'interface entre un cône en nickel et le plasma d'argon. En bas, à gauche, le multi-collecteur avec les cages de faraday. En bas, à droite, un zoom sur les cages de faraday (sources : Chmeleff J. et www.thermoscientific.fr).

Le MC-ICPMS dispose de 9 cages de Faradays (et de 8 compteurs d'ions non utilisés pour les isotopes du fer), il est donc possible de mesurer 9 masses simultanément. Ainsi il permet de mesurer les 4 isotopes du Fe et aussi de contrôler les isotopes du Cr et du Ni, qui peuvent produire des interférences isobariques avec le Fe.

Le fractionnement isotopique produit par l'instrument, appelé biais de masse, est de quelque % par unité de masse atomique (amu) pour le Fe, soit environ 100 fois plus grand que la précision et la justesse recherchée. Il dépend des réglages de l'instrument, des composants de la matrice et de la pureté globale de l'échantillon. Dans ces travaux, ce biais de masse est corrigé avec la méthode du double-spike. Le double-spike est une solution enrichie en isotopes ^{57}Fe et ^{58}Fe . Cette technique permet "l'enregistrement" de la composition isotopique de l'échantillon (ainsi que sa quantité de fer) au moment où la solution de double-spike est ajoutée à l'échantillon. Tous les fractionnements que subira ensuite l'échantillon, qu'ils soient induits par la chimie ou par l'instrument, pourront être corrigés, en faisant l'hypothèse que ces fractionnements sont dépendants de la masse. Cette technique permet ainsi de s'affranchir des problèmes de rendement et de fractionnement isotopique artificiels.

Le traitement de données est réalisé en utilisant l'approche itérative de *Siebert et al.* [2001]. En supposant que les fractionnements naturels et artificiels (durant la chimie et au sein du spectromètre) sont dépendants de la masse, une seule analyse du mélange double-spike/échantillon est suffisante pour déterminer les rapports isotopiques du Fe dans l'échantillon (relativement à une référence).

Il est à noter que la mesure des isotopes du fer dans l'eau de mer constitue la mesure la plus exigeante réalisée à l'Observatoire Midi-Pyrénées sur le MC-ICPMS Neptune (d'après le responsable Jérôme Chmeleff). En effet, lors de ces mesures, des réglages incessants doivent être réalisés de façon à optimiser et maintenir autant que possible la meilleure résolution, la meilleure sensibilité et stabilité du signal, le moins d'interférences possibles. A titre d'exemple, pendant ma thèse, une session dédiée à la mesure d'une soixantaine d'échantillons requérait une semaine de mesure, dont deux jours de réglages en moyenne.

III.2. Protocole analytique pour la mesure de la composition isotopique du fer dissous dans l'eau de mer

Les travaux de *Lacan et al.*, [2010], auxquels j'ai participé au cours de mon stage de M2 et présentés en Annexe 3 et synthétisés dans la Figure III-3, montrent la faisabilité de la mesure de la composition isotopique du fer dissous dans une eau de mer dont la concentration est comprise entre 0.05 et 1 nM, permettant ainsi la mesure de la composition isotopique du fer dans la plupart des eaux de mer y compris dans les eaux de surface des zones HNLC. Une description détaillée du protocole publié précédemment [*Lacan et al.*, 2008] y est présentée, avec en plus des améliorations significatives de la limite de détection et de la contribution du blanc. Le fer est d'abord **préconcentré** avec une résine nitriloacétique acide (NTA) puis **purifié** avec une résine échangeuse d'anions (AGI-X4). Le protocole détaillé de préconcentration est présenté en Annexe 4. Les ratios isotopiques sont mesurés avec un MC-ICPMS Neptune, équipé d'un désolvateur (Aridus II ou Apex Q) à l'aide de la méthode de correction du biais de masse par double spike. Un test de Monte Carlo montre que la précision optimum est atteinte pour i) un double spike dont le rapport de $^{57}\text{Fe}/^{58}\text{Fe}$ est proche de 50%- 50% et ii) un rapport des quantités de fer dans l'échantillon par rapport à la quantité de double-spike proche de 1. Le rendement de l'ensemble de la procédure est de $91 \pm 25\%$ (2SD, $n=55$) pour un échantillon de 20 à 2L. Le blanc de procédure est de 1.4 et 1.1 ng pour un échantillon de respectivement 20 et 2L, ce qui correspond à des contributions respectives de 0.001 à 0.010 nmol de blanc par litre d'échantillon. La reproductibilité déduite de la mesure répétée d'échantillons et de solution standard est de $\pm 0.08\%$ ($\delta^{56}\text{Fe}$; 2SD). L'intervalle de $\delta^{56}\text{Fe}$ observé jusqu'à présent dans l'océan étant de 2.5‰, cette précision est suffisante pour détecter clairement et quantifier les variations isotopiques dans l'océan.

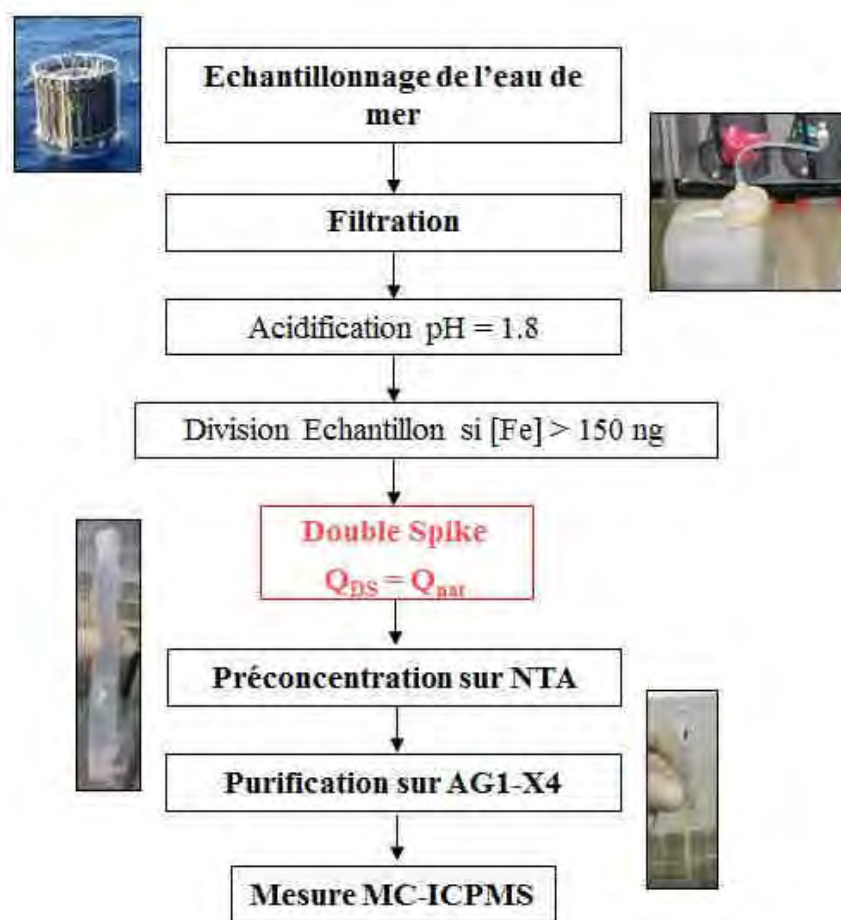


Figure III-3. Protocole de mesure des compositions isotopiques du fer dissous détaillé dans *Lacan et al.* [2010].

La méthode résumée ci-dessus constitue le point de départ de ma thèse. Cependant, elle a été améliorée au fil de mes analyses, notamment en ce qui concerne la purification, les blancs de chimie ou encore la précision de mesure. Ces améliorations sont abordées dans les paragraphes suivants. Lors de la campagne PANDORA (Figure III-4), nous avons également essayé de mettre en place un système de préconcentration à bord, où l'échantillon, après préconcentration, est conservé au réfrigérateur au sein de la résine NTA. Nous allons tester si cette résine peut conserver de façon intacte un échantillon pendant quelques années. Si cela fonctionnait, l'espace de stockage serait considérablement diminué, ainsi que les coûts d'acheminement jusqu'au laboratoire, les coûts de stockage et le temps de manipulation au laboratoire. Cependant, ces échantillons préconcentrés n'ont pas encore été traités, et il faudra attendre leur analyse pour connaître la faisabilité de cette préconcentration à bord. Il est à noter que comme on le voit sur la Figure III-4, cette manipe requiert un espace important, aussi, pour que la préconcentration soit réalisable à bord, il serait nécessaire de disposer d'un container salle blanche dédié aux isotopes du fer.



Figure III-4. Préconcentration à bord. Photo du montage de préconcentration à bord du R/V Atalante durant la campagne PANDORA, à l'intérieur du container propre de l'INSU.

IV. LES PARTICULES EN SUSPENSION ET AUTRES ECHANTILLONS

Pendant ma thèse j'ai été amenée à analyser la composition isotopique du fer dans d'autres types d'échantillons que de l'eau de mer filtrée. J'ai analysé la phase particulaire des échantillons d'eau de mer (prélevée au moment de la filtration décrite dans la partie II), mais également des échantillons pouvant fournir des informations sur les sources de fer tels que des échantillons d'eau de rivière, des aérosols, des sédiments. Dans cette partie, le protocole d'échantillonnage et de dissolution (ou attaque) de ces échantillons est d'abord décrit, puis ensuite est abordé la mesure des concentrations de plusieurs éléments dans ces échantillons, suivi de la mesure de la composition isotopique du fer.

IV.I. Échantillonnage et dissolution des particules en suspension et autres échantillons :

IV.I.I. Les particules en suspension

L'échantillonnage des particules a été décrit dans la partie II. Des expériences de filtrations en cascade ont montré que la filtration d'eaux douces n'induisaient pas de fractionnement isotopique du fer [Ilina *et al.*, 2013]. Nous supposons qu'il en est de même pour la filtration d'eau de mer.

Afin d'analyser la composition chimique et la composition isotopique en fer des particules, on réalise un lessivage des filtres Nuclepore® (polycarbonate). Pour cela les filtres sont déposés à plat au fond d'un bécher en téflon propre de 300 ml à l'aide de pinces en téflon PTFE propres. Ils sont ensuite couverts de 18ml d'un mélange acide (HCl 5M, HNO₃ 2.1M, HF 0.6M) qui constitue la solution de digestion des filtres. Ce bécher est ensuite chauffé, fermé, à 130°C pendant 3 heures [Lacan *et al.*, in preparation]. Ce protocole est censé dissoudre intégralement les particules (Landing and Lewis, 1991; Lewis and Landing, 1991). Ensuite, les filtres sont retirés de la solution de digestion à l'aide de pinces en téflon PTFE propres, puis rincés à l'eau Milli-Q Element®. La solution de rinçage mélangée à la solution de digestion est ensuite évaporée. Afin de dégrader d'éventuelles traces de matières organiques (aspect jaune caractéristique), le dépôt est repris dans 0.8 ml d'eau régale ($\frac{1}{4}$ HNO₃ + $\frac{3}{4}$ HCl) puis chauffé une nuit, bécher fermé, à 90°C.

Après une nouvelle évaporation, le dépôt est repris dans 6 ml d'HNO₃ 0.3M. Une aliquote de 5% de cette solution est réalisée pour mesurer la composition chimique des particules en suspension sur le spectromètre de masse ICPMS Element (Thermo Scientific®). Après estimation de la concentration en fer, une solution de double spike ⁵⁷Fe-⁵⁸Fe est ajoutée aux 95% de la solution restants. Après évaporation, cette dernière solution est prête pour la purification. Le protocole détaillé de l'attaque des particules en suspension est présenté en Annexe 5.

Dans un souci de valider cette méthode, des expériences dites de « re-leaching » ont été effectuées à plusieurs reprises. Ces expériences consistent à lessiver à nouveau un filtre déjà lessivé, de façon à estimer le rendement de ce protocole. Ces expériences ont montré que pour le fer et quasi-totalité des éléments, le rendement du protocole de lessivage était de 100%. Les résultats de ces expériences sont exposés en Annexe 5. Dans le but de vérifier les performances de l'attaque, nous avons également essayé de faire une digestion totale des filtres, notamment en faisant une attaque avec 18 ml d'une solution acide (HCl 4M, HNO₃ 1.55 M, HF 5M) à 100°C pendant 1 mois selon le protocole de Landing et Lewis (1991). Cependant, nous ne sommes jamais arrivés à dissoudre totalement le filtre.

IV.I.2. Autres échantillons

- Les Aérosols :

Durant la campagne, des aérosols ont été prélevés à bord en continu (Figure IV-1). Un collecteur de faible volume équipé de supports de filtre a été utilisé pour l'échantillonnage. Dans ces supports ont été placés des filtres en polycarbonate Millipore® de 47mm de diamètre et des filtres en téflon de porosité nominale 1.0 µm. Les filtres avaient été préalablement lavés dans de l'HNO₃ pendant 2 jours et stockés dans des boîtes de pétri en plastique propres. L'ensemble a été conditionné dans une enceinte d'air filtré puis stocké et emballé deux fois. Le débit d'air pompé a été mesuré avec un système d'orifice critique et un débitmètre.

Pour préserver les aérosols de la pluie, le support de filtre était pointé vers le bas et recouvert d'une protection en plastique. Pour éviter les contaminations par les fumées du bateau, le collecteur était situé sur le pont supérieur, le plus à l'avant possible, et était équipé d'un système de contrôle du vent qui permet de stopper le pompage d'air quand le vent vient d'une direction supérieure à 60° par rapport à la direction de la proue [Johansen and Shank, 2008].

Les aérosols ont été lessivés et dissous avec exactement le même protocole que celui appliqué aux particules en suspension dans l'eau de mer.

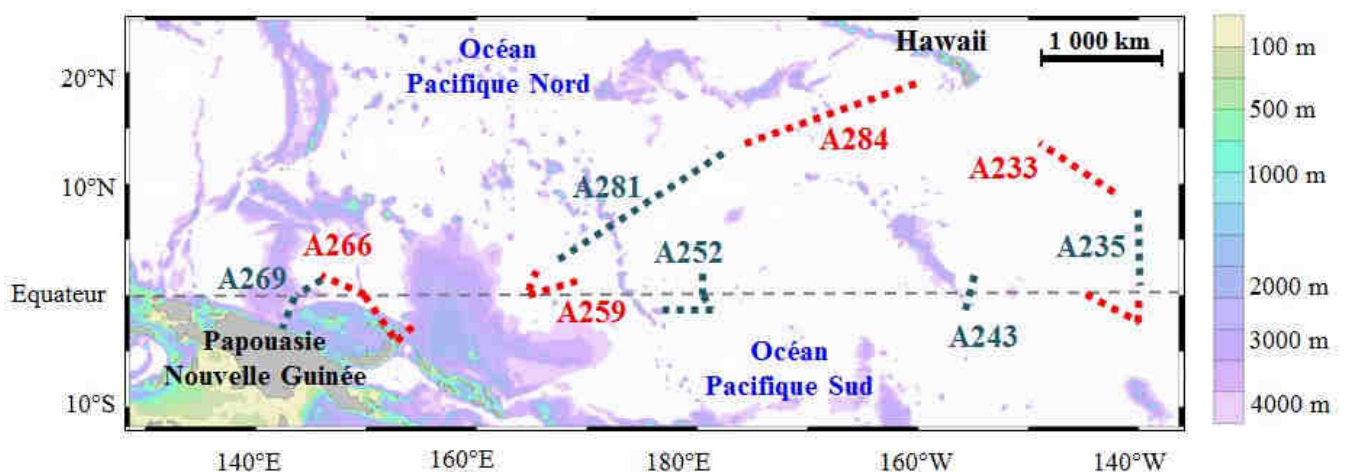


Figure IV-1. Carte de prélèvement des aérosols. Les traits pointillés représentent les transects sur lesquels ont été échantillonnés les différents aérosols. L'échelle des couleurs représente la bathymétrie. Les profondeurs supérieures à 4000 m sont représentées en blanc.

- Les Sédiments profonds

Deux échantillons de sédiments, prélevés au niveau de l'interface sédiment/eau de mer ont été prélevés respectivement à 70 et 1667 mètres de profondeur au large du Sud de la Papouasie Nouvelle Guinée dans la mer de Corail (Figure IV-2) à l'aide d'un carottier à piston géant pendant la campagne MDI48 IMAGES XIII PECTEN en 2005 [Tachikawa *et al.*, 2011]. Ces échantillons sont localisés en aval de la Rivière Fly.

Ces échantillons ont été dans un premier temps dissous avec 5 ml d'un mélange d'acides (HCl 6M, HNO₃ 2.3M, HF 0.8M), puis chauffé à 130°C pendant 3 heures. Après évaporation, les sédiments n'étaient pas dissous en totalité. Ils ont alors été repris dans 12 ml d'un mélange d'acide plus fort (HNO₃ 10M, HF 4.5M, HCl 1.4M). Ils ont ensuite été chauffés à 180°C pendant deux heures au micro-onde. La dissolution totale des sédiments a été ensuite achevée avec 1 ml d'acide perchlorique suprapur (HClO₄) à 120°C pendant 2 jours. Une solution de double-spike ⁵⁷Fe-⁵⁸Fe a été ajoutée à ces échantillons. Ensuite cette aliquote a été utilisée pour une mesure multi-élémentaire sur le spectromètre de masse ICPMS Element, le reste a été conservé pour l'étape de purification.

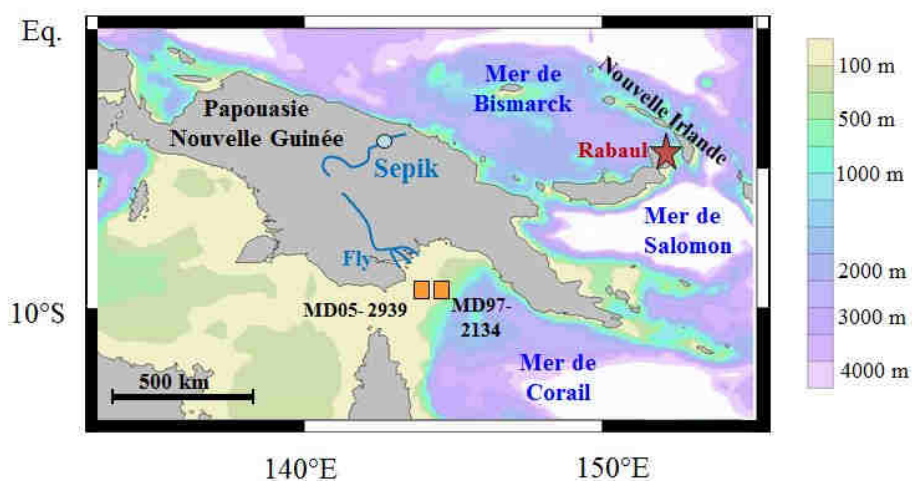


Figure IV-2. Carte des échantillons de sédiments, eau de rivière et eau côtière. Sur cette carte sont représentés par des carrés orange les échantillons de sédiments, par un point bleu l'échantillon de la Rivière Sepik et par une étoile rouge, l'échantillon d'eau de mer prélevée au pied du volcan Rabaul. L'échelle des couleurs représente la bathymétrie. Les profondeurs supérieures à 4000 m sont représentées en blanc.

- **La Rivière Sepik :**

Un litre d'eau de la rivière Sepik a été échantillonné à Angoram ($4^{\circ}03S$ $144^{\circ}04E$, Figure IV-2), le 28 février 2012, à environ 100 km en amont de l'estuaire, et à environ 5 m de la rive dans la partie amont du village. Les précautions nécessaires ont été prises pour s'assurer que le prélèvement ait été fait loin de toute source de pollution provenant du village. L'eau de rivière n'a pas été filtrée et c'est donc la fraction totale qui est étudiée pour cet échantillon.

Au laboratoire (LEGOS), l'eau a été évaporée. Les dépôts présents en quantité importante ont été dissous avec 15 ml d'un mélange d'acides identique à celui utilisé lors du lessivage des particules en suspension (HNO_3 2.1M, HF 0.6M, HCl 5M). Cette solution a été chauffée pendant 3 heures à $130^{\circ}C$. Après évaporation de cette solution, toute la matière n'étant pas dissoute, 6 ml d'eau régale a été ajoutée et chauffée à $130^{\circ}C$ pendant 7 heures. Cependant cette attaque n'a pas été suffisante pour dissoudre toute la matière qui alors, après évaporation, a été attaquée avec 18 ml de HNO_3 suprapur et 0.6 ml HF suprapur dans un bain à ultrason pendant 3 heures, puis attaquée après une nouvelle évaporation avec 3 ml d'HF 23M et 0.5 ml HNO_3 15M à $130^{\circ}C$ pendant 2 jours. Après toutes ces attaques, il restait toujours quelques particules. Une aliquote représentant 4% de l'échantillon, sans cette matière réfractaire, a alors été réalisé puis centrifugé. 1% de cette aliquote a été utilisé pour la mesure des concentrations multi-élémentaires sur l'ICPMS Element, et 1% a été double-spiké avant purification.

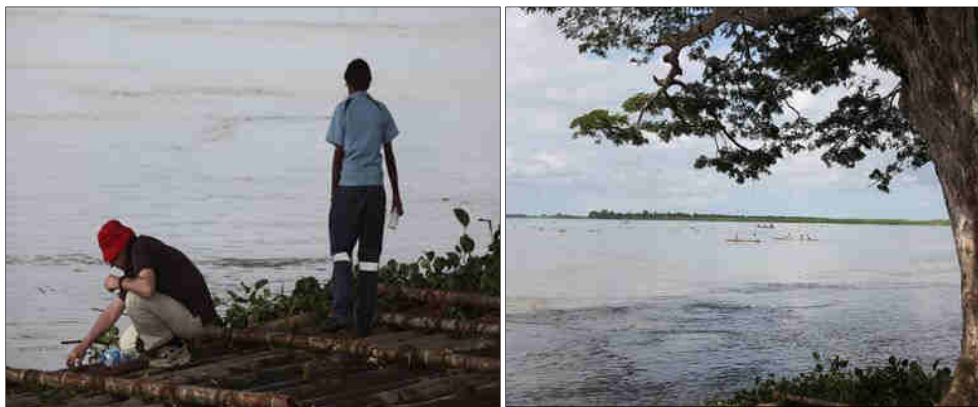


Figure IV-3. La Sepik. A Gauche, une photo de Luc Beaufort (CEREGE, Aix en Provence, France) en train d'effectuer le prélèvement d'eau sur un ponton en bois, à 5m de la rive. A droite, une image de la rivière où l'on voit qu'elle est turbide et transporte beaucoup de déchets végétaux.

- L'échantillon d'eau au pied du volcan Rabaul

Au pied du volcan Rabaul localisé à l'est de l'île de Nouvelle Bretagne ($4^{\circ}14'25''S$, $152^{\circ}11'45''E$, Figure IV-2 et Figure IV-4), de l'eau de mer a été échantillonnée dans les eaux de surface, à quelques centaines de mètres de la côte où de nombreux petits cours d'eau ruissellent le long des flancs du volcan.

Un échantillon de 250 ml a été prélevé depuis une pirogue dans une bouteille en polyéthylène propre, juste après la campagne EUFe (2 Octobre 2006). Cet échantillon n'a pas été filtré, et c'est donc sa fraction totale qui sera analysée.

L'échantillon a été évaporé en salle blanche et le résidu a été dissous avec 1.4 ml d'eau régale à $80^{\circ}C$ pendant un jour. Un aliquote de 0.6% a été prélevé pour l'ICPMS Element dans le but de déterminer la concentration en fer. Une solution de double spike ^{57}Fe - ^{58}Fe a été ajoutée à 1% de l'échantillon « Rabaul » avant l'étape de purification.



Figure IV-4. Image satellite du volcan Rabaul. Image Google Earth® du volcan Rabaul où l'on voit nettement les importantes décharges sédimentaires que se déversent dans l'eau de mer. Le prélèvement a été fait dans ce panache.

IV.2. Les mesures multi-élémentaires

Avant purification de chacun de ces échantillons, une fraction de l'échantillon a été analysée sur l'ICPMS Element. Cette étape permet en premier lieu de connaître les concentrations de fer dans l'échantillon, étape cruciale avant l'ajout de solution de double spike sachant que l'on doit en ajouter autant que la quantité de fer présente dans l'échantillon (voir section III de ce chapitre). Lors de ces sessions de mesure, des mesures multi-élémentaires sont également effectuées dans le but d'obtenir un maximum d'informations sur la composition chimique de l'échantillon pouvant, in fine, aider à la bonne compréhension du cycle des isotopes du fer.

IV.2.1. La mesure sur ICPMS Haute Resolution Element XR (Thermo-Fisher)

Le couplage torche à plasma et spectrométrie de masse (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer) permet de doser en quelques minutes un grand nombre d'éléments de la table périodique, dont le Fe, dans des solutions à des teneurs pouvant être inférieures à 10 ppt. L'échantillon (en solution) est amené par une pompe péristaltique jusqu'à un micronébuliseur qui injecte l'échantillon sous forme d'aérosol liquide dans le plasma d'argon (Ar) où les températures atteignent 6000 à 8000 °C. L'échantillon est alors atomisé puis ionisé sous forme de cations monovalents. Une interface composée de deux cônes de nickel et d'une série de lentilles permet d'accélérer et de focaliser les ions pour les amener au niveau d'un secteur magnétique puis d'un secteur électrostatique qui permettent de séparer les ions en fonction de leur rapport masse atomique/charge. Le faisceau ionique est amené sur un détecteur de type multiplicateur d'électrons qui mesure l'intensité du signal, donné en nombre de coups par seconde.

Les échantillons sont repris en HNO₃ 0.3M. Le débit du micronébuliseur et la durée de la mesure déterminent le volume de reprise minimum nécessaire. Pour des échantillons concentrés, on optimise la dilution de manière à avoir un signal optimum pour le détecteur tout en consommant le minimum d'échantillon. Typiquement pour une mesure multi-élémentaire, on pompe environ 1.5 ml de solution en environ 5 minutes. Cette machine a été acquise au début de ma thèse, j'ai donc contribué à développer les méthodes de mesure pour notre équipe. Un manuel d'utilisation détaillé de ce spectromètre est présenté en Annexe 6.

IV.2.2. Le traitement des données

Les données brutes obtenues en nombre de coups par secondes lors de la mesure d'un échantillon requièrent un certain nombre d'étapes avant d'être traduites en concentration. Pour cela, en plus des échantillons, on effectue des mesures de standards, de blancs de chimie (correspondant à la quantité de matière apportée par la manipulation) et des blancs de solvant (contribution de la solution dans laquelle a été repris l'échantillon et du bruit de fond de la machine).

Les blancs de solvant. Lors du traitement de données, en premier lieu on soustrait ce blanc aux données des échantillons et des standards. Comme ce blanc peut évoluer au cours de la session de mesure, on le mesure entre chaque échantillon. En fonction de son évolution, on soustraira la moyenne des blancs encadrants un échantillon, ou la moyenne de l'ensemble des blancs de la session de mesure.

La mesure répétée de blancs permet dans un premier temps de contrôler que le rinçage entre chaque mesure est suffisant, puis elle permet également de déterminer la limite de détection et la limite de quantification de la machine, propre à une session de mesure. La limite de détection d'un élément chimique est défini comme étant trois fois l'écart-type de l'ensemble des blancs Machine. Celle de quantification est défini comme étant dix fois ce même écart-type. Lorsque le nombre de coups d'un élément est inférieur à ces dernières, sa mesure est invalidée.

Les corrections d'interférences. Au moment de la mesure, des interférences peuvent avoir lieu et doivent être corrigées (par quantification de l'élément interférant et soustraction de sa contribution). Ces interférences peuvent être des :

- Interférences isobariques, c'est-à-dire « la superposition » sur la même masse de signaux de deux éléments différents, comme par exemple l'isotope de masse 54 du Cr sur l'isotope de même masse du fer ;
- Interférences isobariques, doublement chargées, telles que l'isotope $^{88}\text{Sr}^{++}$ sur l'isotope ^{44}Ca ;
- Interférences d'oxydes et d'hydroxydes qui se forment dans le plasma, telles que $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ sur le $^{56}\text{Fe}^+$;
- Interférences d'argides qui se forment également dans le plasma d'argon telles que le $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ sur le ^{54}Fe .

L'étalonnage par standard externe. Pour traduire le signal brut en concentration dans la solution analysée, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage à l'aide de solutions standards, dont on connaît la concentration des éléments chimiques que l'on souhaite mesurer. Suite aux étapes précédentes, une simple règle de trois entre le signal de l'échantillon et celui du standard et la concentration du standard permet d'obtenir la concentration de l'échantillon. Pour cela on effectue de façon régulière des mesures de standard externe au cours de la mesure (tous les trois à six échantillons suivant la session de mesure).

Comme on fait l'hypothèse que le standard fournit la même réponse que les échantillons lors de la mesure, il est nécessaire que standard et échantillon aient une matrice similaire, et donc que la concentration présentée par le standard soit proche de celle mesurée dans l'échantillon. Par conséquent, dans le cas de certains échantillons, par exemple des échantillons riches en sel tels que les particules en suspension, on peut être amené à fabriquer notre propre standard (notamment en dopant un standard classique en sel par exemple).

L'étalonnage par standard interne. Des variations de sensibilité et des effets de matrice peuvent avoir lieu au cours du temps. On utilise la technique du standard interne pour les corriger. Pour cela, on ajoute une quantité connue d'un élément chimique dont les concentrations dans les échantillons et les standards sont quasi nulles. Par exemple, nous y ajoutons régulièrement 500 ppt d'indium et de rhénium. Ainsi on peut quantifier les variations de sensibilité de l'In et du Re dans chaque échantillon puis on applique la correction de sensibilité calculée avec l'In pour les éléments les plus légers, et avec le Re pour les éléments les plus lourds.

La soustraction du blanc de chimie. Une fois les concentrations estimées dans la solution de mesure, on convertit ces concentrations en quantité d'éléments présents dans l'échantillon total. A cette quantité, on soustrait la quantité des mêmes éléments mesurés dans les blancs de chimie. Lorsqu'on réalise le blanc de chimie d'une manipe, on réalise la manipe avec le même traitement que pour un échantillon (même matériel, mêmes gestes, même quantité d'acide), sauf qu'il n'y a pas d'échantillon. Ce blanc est mesuré et traité comme un échantillon, et constitue ainsi le bruit de fond de la manipe.

Les Géostandard. Pour valider le bon fonctionnement de la mesure, on mesure systématiquement les concentrations de tous les éléments mesurés dans un standard aux concentrations certifiées, tel que le géostandard SLRS-5 (eau riveraine). La compilation de mes mesures de concentrations de certains éléments non certifiés dans le géostandard SLRS-5, ainsi que des mesures effectuées par les autres membres de mon équipe, m'a permis de participer à la réalisation du papier d'*Yeghicheyan et al.* [2013] présenté en Annexe 7, ce qui confirme la qualité des mesures que nous réalisons

Il faut noter qu'actuellement il n'existe pas de Géostandard adapté pour les particules en suspension et pour les isotopes du fer dans l'eau de mer. Dans un souci de validation de nos mesures, notre équipe participe dès qu'elle le peut à des exercices d'intercalibration GEOTRACES [*Boyle et al.*, 2012]. Les concentrations de toutes les solutions standards doivent être calibrées régulièrement et les solutions doivent être stockées au réfrigérateur pour éviter toute évaporation (qui augmente les concentrations).

Les corrections de sel. Pour les échantillons de particules en suspension une certaine quantité des éléments mesurés a été apporté par le sel qui a précipité sur le filtre (filtre non séché). La fraction des éléments chimiques provenant du sel doit alors être corrigée de la fraction totale qui a été mesurée (sel de mer précipité + particules en suspension). Pour cela, on suppose que l'intégralité du sodium mesuré vient du sel. Il est possible d'estimer la composition chimique du sel de mer, ainsi, à l'aide d'un simple produit en croix on peut estimer la quantité de chacun des éléments mesuré provenant du sel. On soustrait alors la quantité provenant du sel estimée pour chaque élément à la quantité mesuré de chaque élément dans l'échantillon.

Toutes les corrections traitées précédemment, de blancs de solvants, de blancs de chimie, de sel, d'interférences..., sont sources d'incertitudes. Ainsi chacune de ces corrections doivent être minimales, idéalement inférieures à 5%. Si elles sont trop importantes, la correction altèrera de façon trop importante la précision de la mesure.

L'ICPMS Element HR permet d'obtenir de bonnes mesures de concentrations. Cependant, la précision qu'il fournit n'est pas suffisante pour mesurer la composition isotopique du fer qui nécessite une précision inférieure au pour mil. En dehors du contexte de ma thèse, j'ai été amené à utiliser un ICPMS Agilent pour mesurer la composition chimique de particules en suspension dans l'océan Austral prélevées lors de la campagne Bonus-GoodHope (R/V Marion Dufresne, février-mars 2008). Les concentrations en terres rares ont été publiés dans le papier de *García-Solsona et al.* [2014] présenté en Annexe 8. L'ensemble des données devraient faire l'objet d'un second article sur les particules en suspension [*Lacan et al.*, in preparation].

IV.3. La mesure de la composition isotopique du fer.

Après avoir estimé les concentrations de fer de chacun des échantillons, quels qu'ils soient (aérosols, sédiments, rivières...), on ajoute une solution de double-spike à l'intégralité ou à une fraction de l'échantillon (cela dépend de la quantité de fer qu'il contient), puis cet échantillon est purifié sur une résine échangeuse d'ion de type AG1-X4 avant analyse sur le MC-IPMS Neptune. L'ensemble de cette procédure est la même que pour le fer dissous décrite dans la partie III de ce chapitre. S'il y a eu des modifications, cela est spécifié dans les sections suivantes.

V. VALIDATION ET CONTROLE DES PERFORMANCES DE L'ANALYSE DU FER:

Dans cette partie, les blancs de chimie, les rendements des différents traitements que subissent les différents échantillons, ainsi que la précision et l'exactitude des mesures de composition isotopique du fer obtenu tout au long de ma thèse sont détaillés. Ils concernent l'ensemble des échantillons (dissous, particules en suspensions, aérosols...).

V.I. Les blancs de chimie

Même si un maximum de précautions est pris pour minimiser les contaminations, une quantité de fer non nulle est inévitablement ajoutée involontairement aux échantillons au cours du protocole. C'est ce que l'on appelle les "blancs". Il est nécessaire de les quantifier pour en corriger les effets.

Il existe deux types de blancs, les blancs instrumentaux ou machine et les blancs de chimie. Les premiers sont déterminés au cours des sessions de mesures sur l'ICPMS Element et sur le MC-ICPMS Neptune. Ces blancs instrumentaux (HNO_3 0,3M) ont été passés entre chaque standard et chaque échantillon, afin de vérifier l'absence d'effet mémoire. Ces blancs sont très faibles et représentent en général 0.02% du fer contenu dans un échantillon. Ces blancs n'impactent alors pas la précision de la mesure. La détermination des blancs de chimie est quant à elle plus délicate.

Plusieurs blancs pour les différentes étapes des différents protocoles ont été mesurés individuellement et sont présentés dans la Table V.I. Pour rappel, lorsqu'on réalise le blanc de chimie d'une manipe, on réalise la manipe avec le même traitement que pour un échantillon ordinaire (même matériel, mêmes gestes, même quantité d'acide), sauf qu'il n'y a pas d'échantillon. Ce blanc est mesuré et traité comme un échantillon, et constitue ainsi le bruit de fond de la manipe.

Table V.I. Les blancs de manipes. Dans ce tableau sont présentés les différents blancs de manipe obtenus d'abord dans Lacan et al. (2010), puis les différents blancs de manipe obtenus dans cette thèse. Ensuite le pourcentage que représente ce blanc par rapport au contenu minimum en fer des échantillons est estimé, en considérant que les concentrations les plus faibles de fer dissous et de fer particulaire sont respectivement 0.05 nM et 0.15 nM.

		blancs en ng Lacan et al. 2010	blancs en ng cette étude	2SD	n	% du contenu en fer minimum des échantillons
Préconcentration	Blanc de colonne NTA	0.4 ± 0.25 (2SD, n=6)	0.13	0.36	17	0.5%
	Blanc de colonne NTA + purification		2.88	2.23	3	10%
	Blanc de préconcentration		0.18	0.24	3	0.7%
Purification	Blanc de purification	0.64 ± 0.35 (2SD, n=6)	0.61	0.81	17	2%
Lessivage de filtre	Blancs de leaching sans filtre		5.07	3.74	7	6%
	Blancs de leaching avec filtre		37	4	6	45%
	Blancs de leaching sans filtre + purification		7.47	1.09	4	9%
Attaque de la rivière Sepik			0.25		1	0.0%
Attaque des Sédiments			16.6	24.1	3	0.1%
Attaque de l'eau prise au pied du volcan Rabaul			1.7		1	0.0%

Pour l'analyse du fer dissous, les blancs de colonne NTA et de préconcentration sont respectivement de 0.13 ± 0.36 ng (2SD = 17) et de 0.18 ± 0.24 ng (2SD, n=3). Les blancs de purification sur colonne AGI-X4 sont de 0.61 ± 0.84 ng (2SD, n=17). *Lacan et al.* [2010] ont mesuré des quantités de fer de 0.4 ± 0.25 ng (2SD, n=6) pour les blancs de colonne NTA et de 0.64 ± 0.35 ng (2SD, n=6). Ces blancs ont donc été légèrement diminués. Cela est vraisemblablement dû à l'acquisition du système d'eau milli-Q Element, mais aussi à une légère modification du protocole de purifications (cf Annexe 9). Les blancs de réactifs (acide utilisé pour l'acidification initiale des échantillons, eau oxygénée et ammoniac utilisé pour ajuster le pH) sont quantifiés indépendamment, ils sont respectivement de 0.1ng, 0.03pg, et 0.09ng, donc négligeables (par rapport aux 30 ng minimum de fer des échantillons). On doit également considérer les blancs de filtration et les blancs de stockage. Ils sont cependant difficiles à évaluer. *Lacan et al.* [2010] montrent qu'ils sont négligeables par comparaisons avec des mesures indépendantes. Ainsi sur la procédure totale (préconcentration et purification), on passe de 1.04 ± 0.6 ng [*Lacan et al.*, 2010] à 0.74 ± 1.17 ng. En conclusion, les blancs de l'ensemble du protocole représentent au maximum 2.7% de la quantité de fer présente dans l'échantillon (pour un échantillon contenant 0.05nM). Par conséquent, ils sont non négligeables, mais suffisamment faibles pour être corrigés correctement, sans menacer la précision de la mesure. Notons que trois blancs englobant à la fois la manipe de préconcentration et celle de purification, contiennent un peu plus de fer, 2.88 ± 0.23 ng (2SD, n=3). Ces blancs ont été réalisés en stage de Master 2, et compte tenu de mon inexpérience à l'époque, je pense qu'ils ne sont pas représentatifs de l'ensemble de mes manipes réalisées tout au long de ma thèse.

Concernant, l'analyse du fer particulaire et des aérosols, les blancs de lessivage des filtres (sans filtre) s'élèvent à 5.07 ± 3.74 ng (2SD, n=7) et à 7.47 ± 1.09 ng (2SD, n=4) lorsqu'on passe ce blanc ensuite sur la colonne de purification. On a également réalisé des blancs similaires avec des filtres provenant du retour de la campagne EUCCFe. Ces filtres propres baignaient depuis 6 ans dans de l'eau mQ contenue dans une boîte en plastique propre. Or le couvercle de cette boîte s'est cassé pendant le transport. Les blancs élevés de ces filtres sont très probablement dus à une contamination (jusqu'à 624 ng) et sont alors inexploitable. J'ai alors réalisé des blancs de filtre provenant d'une autre campagne (la campagne Bonus GoodHope, 2008). Ceux-ci sont également assez élevés : 37 ± 4 ng (2SD, n=6). Ces blancs sont à prendre avec précaution, car les filtres sont restés plusieurs années dans leur bain d'eau mQ et ceux-ci sont peut-être non représentatifs. Pour la correction des blancs de lessivage, nous prenons alors la valeur 7.47 ± 1.09 ng, représentant alors au maximum 9% de la quantité de fer présente pour un échantillon contenant la concentration minimale de fer particulaire de 0.15 nM.

Pour les autres échantillons, compte tenu du fait qu'ils sont très concentrés en fer, nous n'avons pas rencontré de difficultés concernant les blancs de manipes qui représentent au maximum 0.1% du fer qu'ils contiennent.

V.2. Les rendements

La concentration en Fe des échantillons est mesurée sur le MC-ICPMS, par la méthode de dilution isotopique et par la méthode du standard externe. Après correction de la contribution des blancs, la méthode de dilution isotopique permet de déterminer la concentration initiale de l'échantillon alors que la méthode du standard externe permet de déterminer la quantité de Fe récupérée après la purification. La comparaison des deux quantités permet de calculer le rendement total des différentes manipulations de chimie. Ainsi, on trouve un rendement moyen de $88 \pm 26\%$ (1 SD, n=366). Ceci permet de noter que 366 mesures isotopiques ont été réalisées pour finalement 140 données de compositions isotopiques, et quasiment tous les échantillons ont été répliqués au moins une fois.

A partir d'aliquotes d'échantillons et de standard, on a également pu estimer les rendements des manipulations de préconcentration et de purification en mesurant les concentrations contenues dans l'échantillon avant et après passage sur la résine NTA et AGI-X4, respectivement, sur l'ICP-MS Element®. Le rendement moyen obtenu pour la colonne NTA est de $92 \pm 25\%$ (2SD, n=55). Le rendement de l'étape de purification est de $96 \pm 18\%$ (2SD, n=20). Pour le fer dissous, le rendement total est de 88.7%. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment [*Lacan et al.*, 2010].

V.3. Précision et exactitude

La précision et l'exactitude de la mesure de la composition isotopique du fer sont constamment contrôlées et peuvent être évaluées de différentes façons.

D'abord, la mesure régulière d'un standard de fer quasi pur (Hématite) de composition isotopique connue, $\delta^{56}\text{Fe} = 0.52 \pm 0.08\text{‰}$ (2SD, n=81, [*Lacan et al.*, 2010]) permet de vérifier les capacités de notre instrument, avec la configuration choisie et le traitement de données réalisé, à mesurer correctement la composition isotopique du fer. La reproductibilité des mesures d'hématite, nous donne la précision externe de l'ensemble de nos mesures, qui est de $\pm 0.07\text{‰}$ (2 SD, n=319). Cette précision externe a été améliorée de 0.01‰ (soit de 12.5%) au cours de ma thèse par rapport aux travaux de *Lacan et al.* [2010].

Les répliques des analyses d'échantillons d'eau de mer fournissent également une évaluation de la précision de mesure. Plusieurs types de répliques, qui peuvent être des dupliques et des tripliques, ont été réalisés et leur double écart-type est reporté sur la Figure V-I en fonction de la quantité de fer contenue dans un échantillon. Ces répliques peuvent être :

- Des répliques d'échantillons, c'est-à-dire deux échantillons prélevés à la même profondeur dans deux Go-Flo différentes au même moment, qui subissent séparément le même traitement chimique et analytique. Pour ce type de répliques, le 2SD est en moyenne $\pm 0.05 \text{‰}$ (n=4).
- Des répliques dits de chimie, c'est-à-dire au laboratoire, on prend un échantillon après filtration et on le divise en plusieurs fractions, puis chacune de ces fractions subissent séparément le même traitement chimique et analytique. Pour ce type de répliques, le 2SD est en moyenne $\pm 0.05 \text{‰}$ (n=10).
- Des répliques de mesure, c'est-à-dire lors d'une même session de mesure, un même échantillon purifié est mesuré plusieurs fois sur le MC-ICPMS. Pour ce type de répliques, le 2SD est en moyenne $\pm 0.05 \text{‰}$ (n=30).
- Des répliques dits de machine, c'est-à-dire suite à une session de mesure réalisées au Laboratoire des Sciences et du Climat (LSCE, Gif-sur-Yvette), comme il restait des solutions de certains échantillons,

ces échantillons ont été remesurés plus tard sur le MC-IPMS de l'Observatoire Midi Pyrénées (OMP, Toulouse). Pour ce type de répliques, le 2SD = ± 0.07 ‰ (n=30).

Si l'on considère l'ensemble des répliques, le double écart-type est de ± 0.06 ‰ (n=79). Cette reproductibilité est inférieure de 0.01‰ à celle obtenue par *Lacan et al.* [2011], et elle est inférieure à la précision externe calculée à partir de la mesure répétée d'Hématites. L'ensemble de ces répliques apportent une confiance significative dans nos mesures de compositions isotopiques du fer.

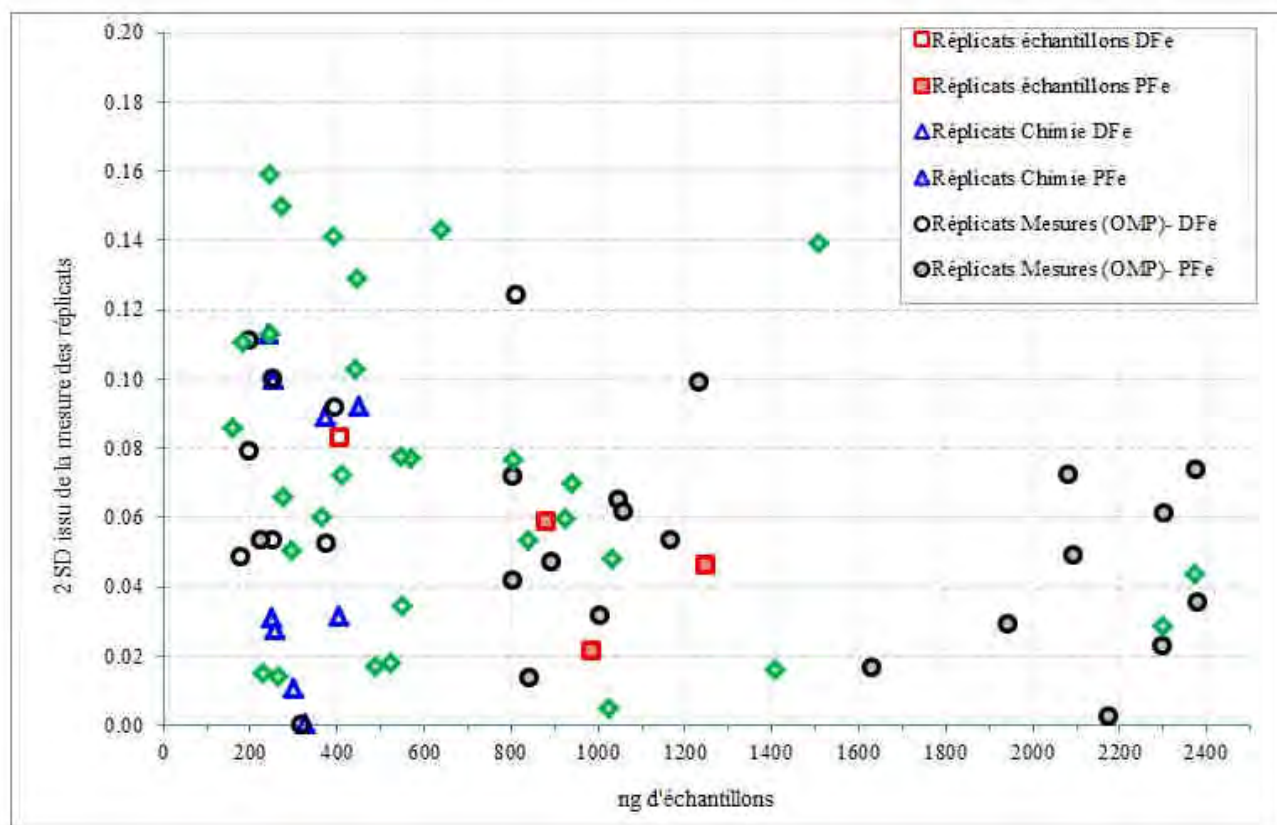


Figure V-I. Répliques. Figure présentant les 2 SD de différents répliques en fonction de la quantité de fer dans l'échantillon.

Au final, on considère donc que la précision de notre mesure est donnée par l'erreur externe calculée à partir de la reproductibilité des hématites, soit ± 0.07 ‰. Au moment de la mesure si et seulement si l'erreur interne est plus importante que cette dernière, alors c'est l'erreur interne qui représentera l'erreur de mesure (mais cela est peu fréquent). On atteint donc une incertitude tout à fait satisfaisante. En effet, dans l'océan les compositions isotopiques du fer varient sur une gamme de 2.5‰ (cf Chapitre I), cette incertitude nous permet alors de pouvoir distinguer les variations de composition isotopique comprises dans cette gamme.

VI. BIAIS DE MASSE ET INTERFERENCES SUR LE MC-ICPMS

Si la réussite d'une mesure de la composition isotopique du Fe dans l'eau de mer dépend de la qualité des traitements chimiques, elle dépend également de la qualité de l'analyse. La justesse et la précision des mesures de la composition isotopique du fer dépendent du blanc qui doit être négligeable, et du rendement des traitements chimiques qui doit être élevé (cf section précédente). Cependant, ils dépendent également du fractionnement que peuvent subir les isotopes du fer au cours des traitements chimiques et de la mesure, ainsi que des interférences isobariques (générées notamment par le ^{54}Cr et ^{58}Ni sur les isotopes du fer de même masse). Il est par conséquent essentiel de minimiser ces fractionnements et de les corriger le plus précisément, et il est également essentiel d'éliminer les interférences isobariques (^{54}Cr et ^{58}Ni pour le Fe) et de les corriger très précisément. Dans cette section, nous présentons les améliorations qui ont été réalisées durant ma thèse concernant ce dernier point.

VI.I. Fractionnement instrumental et interférences

Le fractionnement instrumental, également appelé biais de masse, est le fractionnement isotopique dépendant de la masse généré par l'instrument de mesure, le MC-ICPMS. L'instrument ne transmet pas aussi bien les isotopes légers que les isotopes lourds, ce qui modifie la composition isotopique mesurée par rapport à la composition isotopique vraie de l'échantillon. Il faut alors corriger ce biais. Pour cela, on ajoute dans nos échantillons une quantité connue de double-spike de ^{57}Fe - ^{58}Fe de manière à corriger tous les fractionnements induits par la chimie et par l'instrument (via la méthode itérative de Siebert et al., (2001)).

Le fractionnement instrumental peut être modélisé par différentes lois, notamment une loi linéaire et une loi exponentielle. La loi exponentielle est celle qui reproduit le plus fidèlement les fractionnements observés dans les MC-ICPMS. Elle est définie par l'équation suivante :

$$R_{\text{mesuré}} = R_{\text{mélange vrai}} \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^F$$

où R est le rapport des abondances isotopiques, par exemple $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$, avec les masses m_1 et m_2 des isotopes ^{57}Fe et ^{54}Fe . $R_{\text{mesuré}}$ correspond au rapport mesuré du mélange échantillon-double spike, $R_{\text{mélange vrai}}$ correspond au rapport réel du mélange échantillon-double spike. F est le facteur de fractionnement exponentiel à partir duquel on déduit le biais de masse ou fractionnement instrumental F_{inst} (exprimé par unité de masse atomique ou amu) :

$$F_{\text{inst}} = \frac{\left(\frac{m_1}{m_2} \right)^F - 1}{\Delta m}$$

avec Δm la différence entre les masses m_1 et m_2 .

On observe que lorsque F_{inst} varie trop fortement entre une solution de standard isotopique (solution IRMM de Fe pur) et l'échantillon, les résultats ne sont pas reproductibles. Amandine Radic [2011] a effectué des tests durant sa thèse montrant qu'au-delà d'une variation de la valeur de F_{inst} de $\pm 0.03\%$ entre un échantillon et la solution d'IRMM précédente, l'incertitude augmentait au-delà de $\pm 0.08\%$. Au cours de ma thèse, la comparaison d'un plus grand nombre de répliques a montré que cette valeur critique devait être élevée à $\pm 0.07\%$. Tout au long de la mesure, on vérifie donc systématiquement que l'amplitude des variations de F_{inst} est stable et ne dépasse pas cette valeur critique.

Un peu plus d'un an après le début de ma thèse, je me suis rendue compte que lors de chaque session un certain nombre d'échantillons étaient ainsi invalidés. Ce nombre d'échantillons rejetés s'élevait à **25%** ($n = 224$). Ce problème était très grave, car les échantillons les plus pauvres en fer ne peuvent être mesurés qu'une seule fois, il était donc nécessaire d'y remédier.

Nous avons essayé de comprendre pourquoi on avait des problèmes, puisque normalement le double-spike devrait permettre de corriger du fractionnement instrumental. On a constaté qu'au cours d'une même session de mesure, lorsqu'un échantillon présentait une variation de F_{inst} supérieure à la valeur critique, il présentait à nouveau une variation supérieure à cette valeur critique lorsqu'on le mesurait une nouvelle fois. On a également constaté qu'un échantillon présentant des problèmes de F_{inst} lors d'une session de mesure, présente toujours ce problème lors d'une autre session de mesure, voire sur un autre MC-ICPMS Neptune. Il semblait donc que cela était lié à l'échantillon lui-même, et non pas à une mesure en particulier de cet échantillon sur MC-ICPMS. Nous avons donc essayé de comprendre quelle est la cause au sein de l'échantillon de ce problème.

Nous avons envisagé deux raisons qui pourraient expliquer ce problème de forte variation de la valeur de F_{inst} : i) Tout d'abord la technique du double-spike suppose que la solution d'échantillon ne contient que du fer pur (et donc qu'il n'y a pas d'interférences isobariques). Or, il reste toujours des traces de chrome et de nickel dans une solution après purification. Par conséquent, ces traces d'interférents vont générer des erreurs de correction du biais de masse par la méthode du double-spike et donc conduire à des résultats erronés. Les fortes valeurs de F_{inst} ne reflèteraient donc pas un fort fractionnement instrumental, mais simplement des problèmes d'interférences. De plus, une correction n'est jamais parfaite et induit une propagation d'erreur. Ainsi, plus elle est grande, plus les erreurs associées le sont. ii) Des effets de matrice peuvent induire des variations du fractionnement instrumental, notamment lorsqu'une solution n'est pas assez pure, et qu'il reste par exemple des quantités de sels ou de métaux trop importantes.

On cherche donc à savoir lequel de ces deux phénomènes (interférences et/ou effets de matrice) est en majeure partie responsable des fortes variations de F_{inst} observées.

i) Les interférences

Lors de chaque session de mesures sur le MC-ICPMS, les signaux de ^{53}Cr , ^{60}Ni , ^{61}Ni dans les solutions d'échantillons purifiées (c'est-à-dire après passage sur résine AGI-X4) sont mesurés dans le but de contrôler les interférences de ^{54}Cr et ^{58}Ni sur le ^{54}Fe et le ^{58}Fe . A partir de ces mesures, nous avons essayé de voir s'il y avait un lien entre le niveau de variations de F_{inst} et la quantité des interférents. On trace alors les variations de F_{inst} entre un échantillon et le standard isotopique qui le précède en fonction du rapport entre le signal de l'interféré et de l'interféré (Figure VI-I).

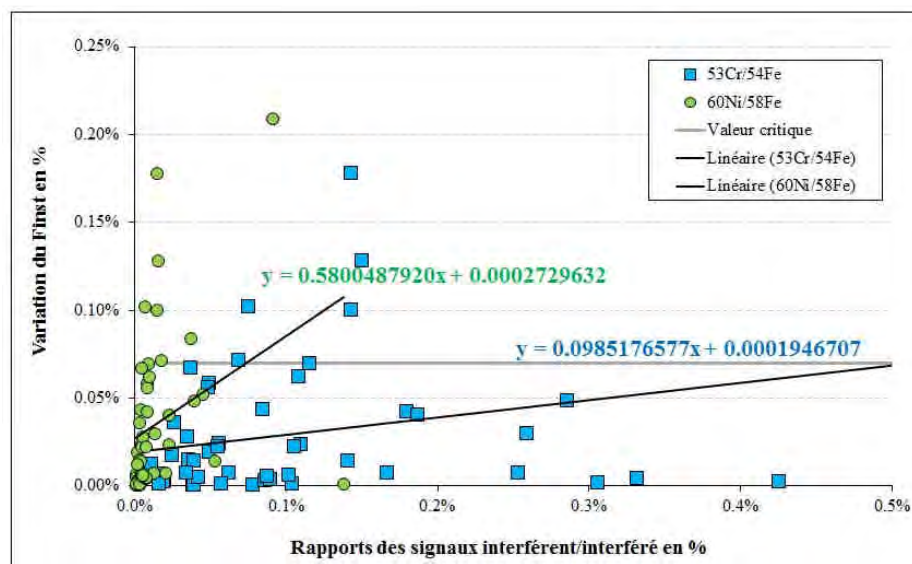


Figure VI-I. Figure représentant la variation de la valeur de F_{inst} entre un échantillon et l'IRMM qui le précède en fonction du rapport $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$ (en bleu) et du rapport $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Fe}$ (en vert). Les droites de régression linéaire sont tracées.

On constate qu'il existe une corrélation très hautement significative entre les variations de F_{inst} et le rapport $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$: $r = 0.52$ ($n=53$, $p<0.001$), ainsi qu'une corrélation hautement significative entre les variations de F_{inst} et le rapport $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Fe}$: $r = 0.32$ ($n=53$, $p<0.02$). De fortes variations de la valeur de F_{inst} semblent donc être corrélées aux résidus de chrome et de nickel restants dans la solution d'échantillon. En fait, plus la quantité de ces interférents est importante, **plus l'incertitude** sur la correction des interférences est grande (on discutera de ce point dans ce qui suit), et comme la méthode de correction avec le double-spike repose sur l'hypothèse qu'il n'y a que du fer dans la solution d'analyse, plus la correction du biais de masse sera incertaine, et donc plus l'estimation de la valeur du F_{inst} sera erronée.

Si les problèmes d'interférences étaient les seuls responsables des problèmes de fortes variation du F_{inst} , les droites de régressions linéaires présentées sur la Figure VI-I passeraient par l'origine. L'ordonnée à l'origine, de 0.0273% pour le Ni et de 0.0195% pour le Cr, traduit que les problèmes de F_{inst} peuvent être dus à d'autres problèmes que les interférences. Cependant, la valeur de l'ordonnée à l'origine est pour les deux interférents très proche de zéro. Les effets d'interférences sur l'estimation de la valeur F_{inst} semblent donc prépondérants vis-à-vis d'autres phénomènes.

Les droites de régressions linéaires obtenues à partir de ces données permettent également de prédire que lorsque le rapport $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$ est supérieur à 0.513% et que lorsque le rapport $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Fe}$ est supérieur à 0.074%, il est probable qu'il y ait des problèmes d'estimation du F_{inst} , et donc une mauvaise correction du biais de masse, et donc des données probablement non fiables (c'est-à-dire non reproductibles à $\pm 0.07\%$). Cependant, comme on le constate sur la Figure VI-I, cela n'est pas systématique. Il est donc difficile de déterminer une telle limite à partir de ces données.

Parallèlement, afin de contrôler au mieux les mesures des interférents, et notamment de quantifier une valeur critique à partir de laquelle le pourcentage d'interférences n'est plus corrigeable de façon satisfaisante, un travail théorique a été réalisé¹. Au cours de ces travaux, nous avons étudié l'incertitude de la mesure des interférents, et notamment son impact sur la mesure du $\delta^{56}\text{Fe}$ de l'échantillon. Pour cela, nous avons fait virtuellement varier dans des échantillons le pourcentage d'interférences, connu de manière incertaine (et c'est dans cette incertitude que réside le cœur du problème), et nous avons regardé comment le traitement de données modifiait la composition isotopique $\delta^{56}\text{Fe}$ (Figure VI-2). Puis, nous avons cherché à savoir à partir de quel écart critique, cette modification induisait une variation de la composition isotopique supérieure à $\pm 0.1\%$. De part ces résultats, il s'avère que si l'incertitude sur le pourcentage d'interférences de Cr sur le ^{54}Fe est supérieure à $\pm 0.01\%$, alors l'incertitude sur le $\delta^{56}\text{Fe}$ de l'échantillon est supérieure à $\pm 0.1\%$. Si l'incertitude sur le pourcentage d'interférences de Ni sur le ^{58}Fe est supérieure à $\pm 0.005\%$, alors l'incertitude sur le $\delta^{56}\text{Fe}$ de l'échantillon est supérieure à $\pm 0.1\%$.

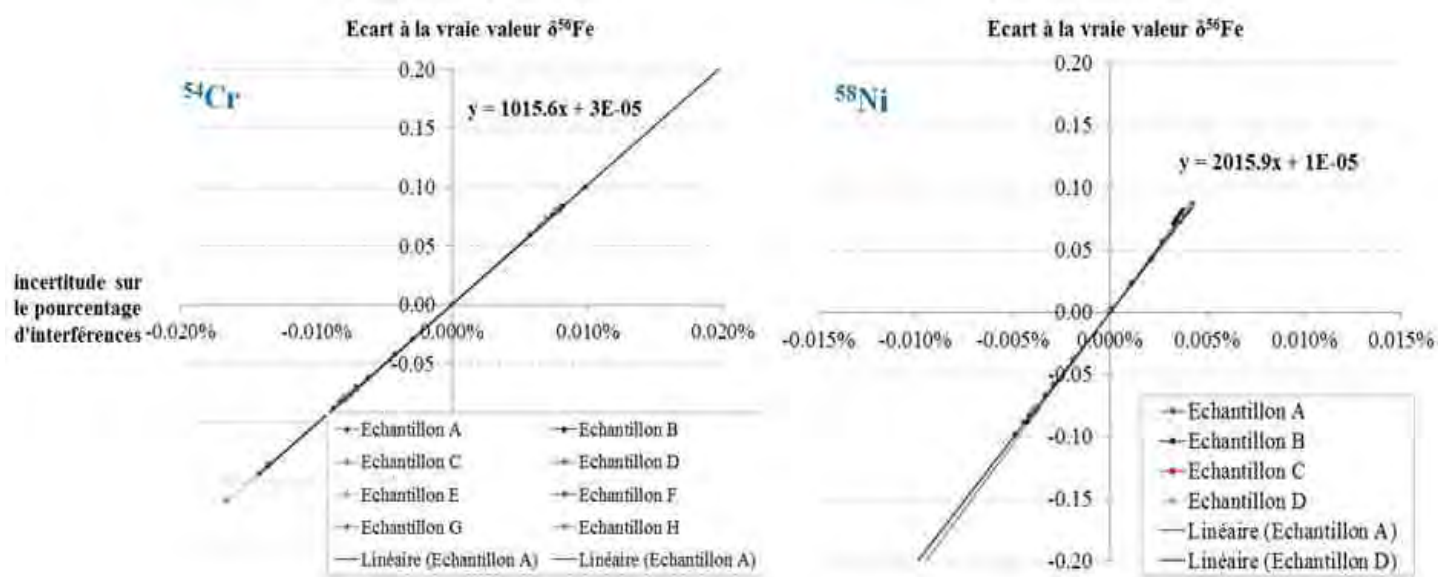


Figure VI-2. Graphes représentant l'écart à la vraie valeur du $\delta^{56}\text{Fe}$ de l'échantillon en fonction de l'incertitude sur le pourcentage d'interférences sur le ^{54}Fe (à gauche) et sur le ^{58}Fe (à droite).

Parallèlement, des travaux réalisés au sein de notre équipe ont montré que les interférences de Cr ne doivent pas représenter plus de 0.4% du signal de ^{54}Fe et que celles de Ni ne doivent pas représenter plus de 1%. En pratique, lorsqu'on réalise une mesure sur MC-ICPMS, il est plus facile de se baser sur un seuil de pourcentage d'interférences à ne pas dépasser pour voir si la mesure sera fiable ou pas. Ainsi au moment de la mesure, on calcule en direct ce pourcentage pour voir si on continue, ou pas, de consommer (inutilement) de la solution d'échantillon. Mais en réalité, ce n'est pas le taux d'interférences qui pose un problème lors du traitement de données, mais l'incertitude de ce taux d'interférences avec lequel les corrections vont être effectuées. Dans une démarche de qualité, il est donc essentiel lors du traitement de données de vérifier que l'incertitude du pourcentage d'interférences ne dépasse pas ± 0.01 et $\pm 0.005\%$ respectivement pour le Cr et le Ni, sinon l'incertitude sur notre composition isotopique augmenterait de plus de $\pm 0.1\%$.

¹ Ces travaux ont également été motivés par la non validation de répliques entre des mesures sur le Neptune de l'Observatoire Midi-Pyrénées, du Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHYGES) et du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). Les répliques effectués entre le LHYGES et les deux autres laboratoires ne présentaient pas les mêmes valeurs. En fait, la cage de Faraday du ^{60}Ni était mal placée et nous avons mesuré uniquement du bruit de fond, de l'ordre de 1.10^{-6} V au lieu du signal réel, qui est en général de l'ordre de 1.10^{-5} V (le signal d'un échantillon varie en général entre 10V sur le ^{56}Fe , et 0.7V sur le ^{54}Fe). Aussi faible soit la quantité des interférents, une mauvaise correction induit des compositions isotopiques fausses (mais pas aberrantes !), il est donc très important de bien contrôler le signal sur chacun des interférents lors des réglages.

ii) Le biais de masse et effets de matrice

Comme montré par l'ordonnée à l'origine de la Figure VI-I, les interférences ne peuvent être tenues comme seules responsables des problèmes de F_{inst} . En fait, un biais de masse potentiel lié à des effets de matrice peut-être introduit par une préparation inadéquate de l'échantillon (Schoenberg and Von Blanckenburg, 2005). Ces effets de matrices peuvent être dus à :

- à une trop grande différence de molarité entre les échantillons et les standards, mais nous avons toujours veillé à ce que les concentrations dans les solutions d'échantillons et celles de standards soient identiques
- à une concentration d'acide inexacte changeant la spéciation du Fe dans la solution analytique, mais nous contrôlons systématiquement la molarité de nos acides.
- une mauvaise purification de l'échantillon, notamment des métaux étrangers (comme par exemple le Zn)
- des substances organiques résiduelles

Afin de déterminer l'origine des fortes variations de la valeur de F_{inst} , et dans le but de les prévenir à l'avenir, il est nécessaire d'analyser les corrélations qu'il peut y avoir entre les variations du fractionnement instrumental et des éléments résiduels autres que le fer. Pour tester les effets de matrice il faudrait donc connaître la composition chimique de la solution finale que l'on analyse sur MC-ICPMS (soit de la solution d'échantillon *après* purification). Malheureusement, trop peu de mesures ont été effectuées pour avoir des résultats statistiquement fiables. Cependant, nous disposons de nombreuses mesures multi-élémentaires réalisées sur ICPMS (simple collection) de solutions d'échantillons *avant* purification. Nous allons essayer de nous baser sur ces données, dans le but d'obtenir une idée de la pureté de l'échantillon après purification, en partant de l'hypothèse que plus la matrice d'un échantillon est chargée avant de passer sur la colonne, plus la quantité de résidus dans l'éluât sera importante. En effet, on se base sur l'hypothèse que le rendement de la colonne AGI-X4 est constant. Or, en réalité ce rendement est variable. Les résultats présentés dans la Table VI.I nous fournissent donc une vision très approximative du lien entre les problèmes de fractionnement instrumental et la pureté de l'échantillon. Nous avons donc utilisé ces données « *avant* résine anionique » comme un *proxy* de la pureté de la solution analysée. Ces données peuvent nous donner une idée des éléments résiduels responsables de tels problèmes.

Ainsi, à partir de ces mesures, on essaie d'identifier une corrélation entre les concentrations de différents éléments chimiques avant purification et les fortes variations de fractionnement instrumental durant la mesure isotopique (et donc après purification).

La Table VI.I montre les coefficients de corrélation entre le rapport de différents éléments chimiques et le ^{56}Fe (mesure ICPMS *avant* purification), et la variation de F_{inst} entre un échantillon de particules en suspension et la solution de standard isotopique (mesure MC-ICPMS *après* purification). Les éléments pour lesquels la corrélation est la plus significative sont le molybdène (Mo) et le titane (Ti). Elle est également significative pour un certain nombre d'éléments tels que les majeurs du sel (Figure VI-3, Na, Mg, Ca, K, Sr, Mo) et pour certains éléments lithogéniques (terres rares, Ti, V, Cr, Ni). En revanche, il n'y a aucune corrélation avec d'autres éléments lithogéniques tels que l'aluminium, le cuivre et le manganèse. Bien que ces résultats soient à considérer avec précaution (car comparaison de la variation du fractionnement instrumental avec une solution d'échantillon avant purification), il semblerait que les problèmes de fractionnements instrumentaux soient corrélés, à des effets de matrice liés probablement à des résidus de sel. En revanche, il ne semble pas que ces effets de matrice soient liés à des résidus d'origine lithogénique puisqu'il n'y a aucune corrélation avec l'aluminium.

Table VI.I. Coefficient de corrélation entre le rapport de la concentration d'un élément dans la solution d'analyse avec la concentration de ^{56}Fe , et les variations de F_{inst} entre un échantillon de particules en suspension et la solution d'IRMM qui le précède. La significativité est estimée à partir des tables de Pearson.

Elément	coefficient corrélation du rapport élément/ ^{56}Fe avec variation du F_{inst}	significativité de la corrélation (p-value < à)
^{85}Rb	0.363	0.02
^{95}Mo	0.535	0.001
^{121}Sb	0.265	
^{137}Ba	0.044	
^{140}Ce	0.408	0.01
^{141}Pr	0.359	0.02
^{146}Nd	0.381	0.01
^{163}Dy	0.358	0.02
^{165}Ho	0.334	0.05
^{208}Pb	0.459	0.01
^{23}Na	0.362	0.02
^{24}Mg	0.359	0.02
^{27}Al	0.172	
^{44}Ca	0.390	0.01
^{47}Ti	0.581	0.001
^{51}V	0.428	0.01
^{52}Cr	0.367	0.02
^{55}Mn	0.066	
^{60}Ni	0.405	0.01
^{63}Cu	0.211	
^{88}Sr	0.458	0.01
^{39}K	0.366	0.02
^{75}As	0.337	0.05

Nous avons également regardé si ces problèmes de variation de F_{inst} étaient liés à la dilution, à la colonne AGI-X4 sur laquelle a été purifié l'échantillon, à la quantité de fer elle-même. Il s'avère qu'ils ne l'étaient pas.

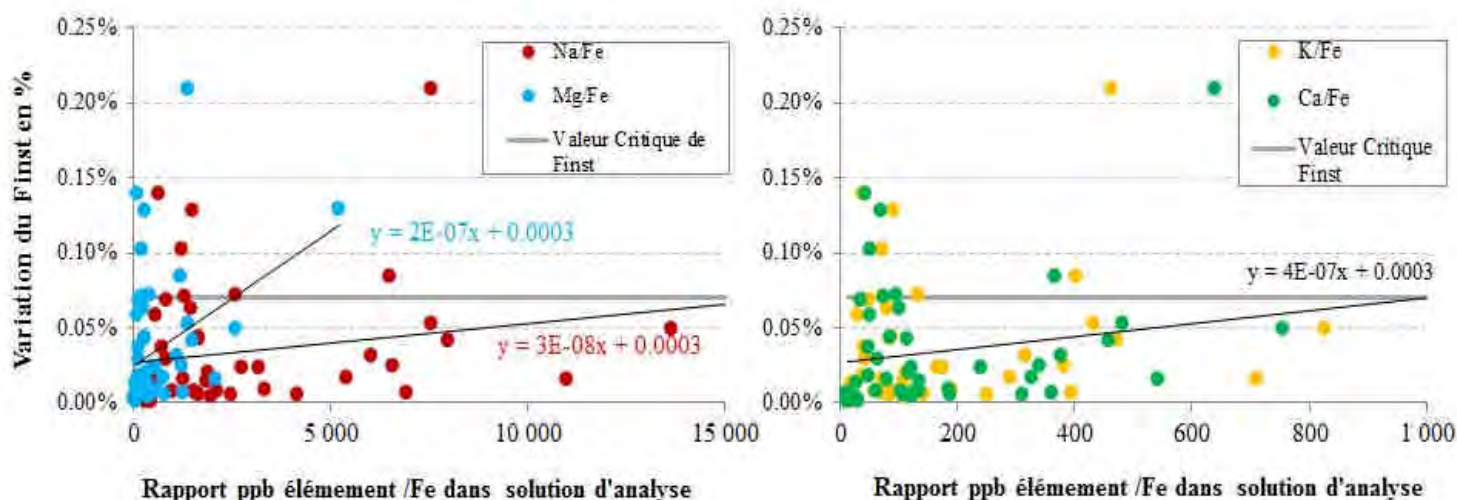


Figure VI-3. Figure représentant la variation de F_{inst} (en %) entre un échantillon et l'IRMM qui le précède en fonction des concentrations de Na et Mg (à gauche) et de K et Ca (à droite) par rapport aux concentrations de fer dans la solution d'analyse lors de la mesure multi-élémentaire sur ICPMS Element. Les droites de régression linéaire sont tracées pour chacun des ratios.

iii) Solutions aux problèmes de fractionnement instrumental

Pour pallier aux problèmes d'interférences et d'effets de matrice décrits précédemment, nous avons réalisé une série de tests. Des échantillons présentant des problèmes de fractionnement instrumental ont été purifiés plusieurs fois et d'autres non, ou le dépôt a été attaqué avec de l'eau régale dans le but de détruire d'éventuelles substances organiques résiduelles. Suite à ces tests, nous avons constaté qu'après un second passage sur colonne AGI-X4, 90% (n=19) des échantillons ne présentent plus de problèmes de fractionnement instrumental. Un second passage sur colonne AGI-X4 permet une diminution de 85% des variations de fractionnement instrumental (n=19). L'attaque à l'eau régale semble permettre une diminution de ces variations d'en moyenne 71%, mais dans certains cas cela est insuffisant. L'attaque à l'eau régale avant la seconde purification, ne permet pas une meilleure diminution de la variation du fractionnement instrumental que le permet uniquement un second passage sur AGI-X4 (écart = 0.2%).

Depuis ces travaux, **les échantillons ont été systématiquement purifiés deux fois sur colonne AGI-X4**. Grâce à cette purification supplémentaire, lors des mesures suivantes seulement 9% des échantillons présentaient des variations de fractionnement instrumental supérieures à la valeur critique (12 échantillons sur 133).

Les résultats présentés ici ne nous ont pas permis d'établir un seuil critique de la charge en sel avant purification en prévention d'un éventuel problème de fractionnement instrumental. Des mesures multi-élémentaires comparatives de l'éluât d'échantillon *après* purification sur AGI-X4 entre un échantillon posant des problèmes de fractionnement instrumental et un échantillon n'en posant pas sont donc nécessaires. Des tests sont actuellement en cours au sein de notre équipe afin de déterminer quels sont vraiment les éléments responsables de ce problème, et quels sont les seuils résiduels acceptables de ces éléments pour ne pas engendrer de problème de fractionnement instrumental au moment de la mesure isotopique. De même, des tests actuellement en cours ont pour finalité d'estimer de façon plus précise les niveaux de Cr et de Ni acceptables. Ces tests consistent simplement à passer des standards isotopiques plus ou moins dopés (en Cr, Ni, ou sel) sur le MC-ICPMS.

VI.2. Modification du protocole d'analyse de la composition isotopique du fer

Compte tenu des résultats présentés précédemment, des modifications ont été faites par rapport au protocole présenté dans la section III.3 et en Annexe 3. Concernant l'étape de purification de l'échantillon, celle-ci doit être répétée deux fois afin de bien purifier la matrice de l'échantillon et d'éviter des problèmes de fractionnement. Ensuite pendant la mesure sur MC-ICPMS Neptune, il ne faut pas oublier de bien contrôler le signal sur le Cr et le Ni, et vérifier que le ^{54}Cr et le ^{58}Ni ne représentent pas plus de 0.4 et 1% du signal des isotopes 54 et 58 du fer, respectivement. Le pourcentage d'interférence doit être précis à 0.01% pour les interférences sur le ^{54}Fe et à 0.005% pour les interférences sur le ^{58}Fe . Il faut également contrôler que les variations de fractionnement instrumental entre un échantillon et ses standards encadrant n'excèdent pas $\pm 0.07\%$.

Par ailleurs, nous avons également tenu compte des travaux de *John* [2012] qui montrent que pour une quantité d'échantillon limitée, ajouter autant de fer provenant du double-spike que possible permet d'optimiser la correction du biais de masse. En effet, afin d'obtenir de bonnes incertitudes sur la mesure, dans le cas d'échantillons très pauvres en fer, il vaut mieux optimiser l'intensité du signal que la propagation d'erreur. Compte tenu de la configuration de notre MC-ICPMS et de notre solution de double-spike, nous avons établi qu'il était préférable d'ajouter deux fois plus de fer venant du double-spike dans l'échantillon, plutôt qu'une quantité identique à celle contenue dans l'échantillon comme suggéré précédemment (Lacan et al. 2010; ainsi les signaux sur les isotopes, 56, 57 et 58 du fer sont d'intensité similaire).

Enfin, il ne faut pas oublier que le très faible contenu en Fe des échantillons (entre 30 et 150ng) complexifie encore la mesure en imposant d'une part des contraintes fortes sur l'état du matériel (nébuliseur, cônes, fentes ...) et d'autre part un réglage minutieux d'un grand nombre de paramètres jusqu'à ce que la sensibilité (intensité du signal) et la stabilité (variabilité du signal) de la machine soient optimales. Un protocole détaillé de ces réglages est proposé en Annexe I0.

Chapitre IV. Composition des isotopique du fer dans l'océan Pacifique Equatorial Ouest

I. Le cycle du fer dans les régions sources	I45
I.1. Résumé de l'article :	I45
I.2. Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives (Labatut et al., Global Biogeochemical Cycles, submitted)	I46
I.3. Les flux de fer le long de la Papouasie Nouvelle-Guinée – Modèle en boîte utilisant les isotopes	I68
II. le cycle du fer dans l'océan ouvert	I73
II.1. Résumé	I73
II.2. Iron isotopic compositions of sea water and marine aerosols in the equatorial Pacific Ocean (in preparation)	I73

Dans ce chapitre, l'ensemble des résultats de composition isotopique du fer obtenus pendant ma thèse sont présentés. Ces résultats sont divisés en deux parties distinctes. La première partie concerne la région la plus proche de la Papouasie Nouvelle-Guinée où les apports de fer sont importants. On y a alors étudié les différentes sources de fer, puis les différents processus que subit le fer lorsqu'il est apporté à la colonne d'eau. La seconde partie concerne plutôt le cycle du fer dans l'océan ouvert.

I. LE CYCLE DU FER DANS LES REGIONS SOURCES

Comme expliqué dans le Chapitre II, le Pacifique Equatorial Ouest est une région clé où les eaux sont enrichies en microéléments nutritifs avant d'être redistribuées à la partie Est du bassin, et notamment à sa région HNLC. Dans cette partie, nous allons étudier la composition isotopique du fer dans les différentes sources potentielles de fer, telles que les rivières, les sédiments, les aérosols, afin d'identifier les sources principales de fer à cette région de l'océan. Nous allons également étudier les interactions entre phase dissoute et phase particulaire du fer, à partir de la mesure de la composition isotopique du fer, au niveau de la mer de Bismarck, localisée dans l'océan Pacifique équatorial Ouest. Ces travaux ont fait l'objet d'un article soumis à la revue « Global Biogeochemical Cycles ».

I.I. Résumé de l'article :

Il est important de bien connaître le cycle du Fe et ses sources notamment dans le Pacifique équatorial Ouest. En effet, cette région alimente en premier lieu le Pacifique équatorial en éléments micronutritifs puis, in fine, la région HNLC du Pacifique Equatorial Est, via le sous-courant équatorial. Dans cet article sont présentées de nouvelles données d'isotopes du fer dans le but d'obtenir de nouvelles informations sur son cycle dans la région ouest du Pacifique équatorial. La composition isotopique du fer ($\delta^{56}\text{Fe}$, relative à l'IRMM-14) est dans un premier temps mesurée dans les sources potentielles de fer à l'océan. Ainsi les aérosols marins présentent une signature isotopique plutôt lourde, égale à $0.33 \pm 0.11 \text{ ‰}$ (2SD, n=3). La rivière Sepik qui s'écoule sur le bassin versant Est de la Papouasie Nouvelle-Guinée, ainsi que des eaux côtières qui reflètent les apports d'eau via le ruissèlement le long du volcan Rabaul, situé à l'est de la Nouvelle-Bretagne, ont des compositions isotopiques similaires à celle de la croûte continentale, soit respectivement $0.06 \pm 0.05 \text{ ‰}$ (2SD, n = 4) et $0.07 \pm 0.03 \text{ ‰}$ (2SD, n = 2). Des sédiments marins profonds prélevés à l'interface sédiments/eau de mer au niveau de la marge de Papouasie Nouvelle-Guinée présentent une signature isotopique légèrement lourde, $0.14 \pm 0.07 \text{ ‰}$. Dans l'eau de mer, le Fe est principalement apporté dans sa forme particulaire. Les compositions isotopiques mesurées sont comprises entre -0.49 et $0.34 \pm 0.07 \text{ ‰}$ pour le fer particulaire et entre 0.03 et $0.53 \pm 0.07 \text{ ‰}$ pour le fer dissous. Les différences de compositions isotopiques du fer mesurées nous ont permis de distinguer différentes sources de fer dans différentes masses d'eau. La plupart des échantillons semblent être enrichis en fer particulaire d'origine continentale, apporté notamment via le ruissèlement et le transport sur le plateau et le talus continental. Cependant, les aérosols pourraient être responsables d'enrichissements dans les eaux de surface du détroit de Vitiaz, et l'hydrothermalisme sous-marin est probablement responsable des enrichissements en isotopes légers observés dans les eaux tropicales s'écoulant au large de la Nouvelle-Irlande.

Les échantillons de fer présentent quasi-systématiquement une composition isotopique plus lourde dans leur forme dissoute que dans leur forme particulaire. Cette observation s'oppose à ce que l'on aurait pu suspecter si le fer dissous était apporté par dissolution et/ou désorption via des processus cinétiques. Elle suggère plutôt un équilibre isotopique témoignant d'échanges permanents entre les deux phases du fer, semblable aux modèles de scavenging réversible proposés pour le Pa, le Th, les REE et le Cu, ou au modèle de « boundary exchange » proposé pour le Nd. Ces échanges seraient associés à un fractionnement isotopique de $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe} - \text{PFe}} = + 0.27 \pm 0.25\text{‰}$ (2SD, n=11). Ces données suggèrent que le flux net résultant de ces échanges est une libération non réductrice du fer dissous (dissolution ou désorption).

Les flux de fer dissous, issus de cette libération non-réductrice, calculés par rapport à la surface de la marge, sont estimés, à partir d'un simple modèle en boîte, comme étant compris entre 60 ± 2 et $1\ 633 \pm 5 \mu\text{mol}(\text{DFe})\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jours}^{-1}$. En extrapolant ces résultats à l'océan global, on estime que les processus de libération non-réductrice du fer pourraient apporter 366 Tg de fer dissous par an. Ce processus pourrait constituer une des sources les plus importantes de fer dissous à l'océan, influençant ainsi les estimations de temps de résidences et de puits. De plus, un tel processus pourrait également concerner d'autres éléments micronutritifs, autre que le fer.

Nous avons également essayé d'estimer les différents flux d'échanges entre fer dissous et fer particulaire, tels que les flux d'adsorption et/ou de précipitation du fer dissous, et les flux de dissolutions et/ou de désorption de fer particulaire. Pour cela, nous avons réalisé un modèle un peu plus complexe que celui utilisé dans cet article, utilisant les compositions isotopiques. Cependant, les barres d'erreurs obtenues par propagation d'erreur étaient très importantes, et par conséquent les résultats peu concluants. Cette partie n'est donc pas exposée dans l'article, mais présentée dans la section I.3.

I.2. Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives (Labatut et al., Global Biogeochemical Cycles, submitted)



Global Biogeochemical Cycles

RESEARCH ARTICLE

10.1002/2014GB004928

Key Points:

- Isotopic composition of dissolved and particulate Fe in seawater
- Isotopic composition of Fe in marine aerosol, Sepik, and margin sediments
- Nonreductive release would be an important source of dissolved Fe

Correspondence to:

M. Labatut,
marie.labatut@legos.obs-mip.fr

Citation:

Labatut, M., F. Lacan, C. Pradoux, J. Chmeleff, A. Radic, J. W. Murray, F. Poitrasson, A. M. Johansen, and F. Thil (2014), Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives, *Global Biogeochem. Cycles*, 28, doi:10.1002/2014GB004928.

Received 1 JUL 2014

Accepted 31 AUG 2014

Accepted article online 3 SEP 2014

Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives

M. Labatut¹, F. Lacan¹, C. Pradoux¹, J. Chmeleff², A. Radic¹, J. W. Murray³, F. Poitrasson², A. M. Johansen⁴, and F. Thil⁵

¹Laboratoire des Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiale, Observatoire Midi-Pyrénées, CNES/CNRS/IRD/ University of Toulouse, France, ²Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, Observatoire Midi-Pyrénées, CNRS/IRD/ University of Toulouse, France, ³School of Oceanography, University of Washington, Seattle, Washington, USA, ⁴Central Washington University, Elensburg, Washington, USA, ⁵Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CNRS/CEA/UVSQ, Gif-sur-Yvette, France

Abstract This work presents iron isotope data in the western equatorial Pacific. Marine aerosols and top core margin sediments display a slightly heavy Fe isotopic composition ($\delta^{56}\text{Fe}$) of $0.33 \pm 0.11\%$ (2SD) and $0.14 \pm 0.07\%$, respectively. Samples reflecting the influence of Papua New Guinea runoff (Sepik River and Rabaul volcano water) are characterized by crustal values. In seawater, Fe is mainly supplied in the particulate form and is found with a $\delta^{56}\text{Fe}$ between -0.49 and $0.34 \pm 0.07\%$. The particulate Fe seems to be brought mainly by runoff and transported across continental shelves and slopes. Aerosols are suspected to enrich the surface Vitiaz Strait waters, while hydrothermal activity likely enriched New Ireland waters. Dissolved Fe isotopic ratios are found between -0.03 and $0.53 \pm 0.07\%$. They are almost systematically heavier than the corresponding particulate Fe, and the difference between the signature of both phases is similar for most samples with $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = +0.27 \pm 0.25\%$ (2SD). This is interpreted as an equilibrium isotopic fractionation revealing exchange fluxes between both phases. The dissolved phase being heavier than the particles suggests that the exchanges result in a net nonreductive release of dissolved Fe. This process seems to be locally significantly more intense than Fe reductive dissolution documented along reducing margins. It may therefore constitute a very significant iron source to the ocean, thereby influencing the actual estimation of the iron residence time and sinks. The underlying processes could also apply to other elements.

1. Introduction

Iron availability is a limiting factor for phytoplankton growth in the High Nutrient Low Chlorophyll (HNLC) areas of the world ocean, notably in the eastern equatorial Pacific Ocean [Martin, 1990; Boyd *et al.*, 2007]. Variations of Fe inputs to the ocean are thought to impact the global carbon cycle and climate. Despite this importance, many aspects of the Fe oceanic cycle remain unknown. In particular, significant uncertainties remain about the sources of Fe to the open ocean and about exchanges between its particulate and dissolved pools.

Iron distribution in the ocean results from its sources, sinks, and internal cycling. Sinking particles constitute the only sink that removes Fe from water column, whereas there are numerous Fe sources. Several Fe sources to the open ocean have been proposed, and they are currently being debated. Whereas dust dissolution has long been considered as the predominant source [Duce and Tindale, 1991; Jickells *et al.*, 2005], sediment dissolution and resuspension along continental margins have been also proposed to contribute significantly to the Fe content of the open ocean [Coale *et al.*, 1996; Elrod *et al.*, 2004; Blain *et al.*, 2008; Moore and Braucher, 2008; Tagliabue *et al.*, 2009; Ardelan *et al.*, 2010; Jeandel *et al.*, 2011; Radic *et al.*, 2011]. Riverine inputs [De Baar and De Jong, 2001] and hydrothermal inputs [Boyle and Jenkins, 2008; Boyd and Ellwood, 2010; Tagliabue *et al.*, 2010] are also significant contributors to the Fe content of the global ocean. Although probably representing smaller contributions, Fe could be supplied from groundwater, volcanic eruptions, glacial/iceberg melt, extraterrestrial dust, or anthropogenic emissions [Windom *et al.*, 2006; Sedwick *et al.*, 2007; Smith *et al.*, 2007; Luo *et al.*, 2008].

The iron isotopic compositions may differ depending on the source (Figure 1) [Beard and Johnson, 2004; Severmann *et al.*, 2006]. Consequently, Fe isotopes constitute a pertinent tool for study of Fe sources to the

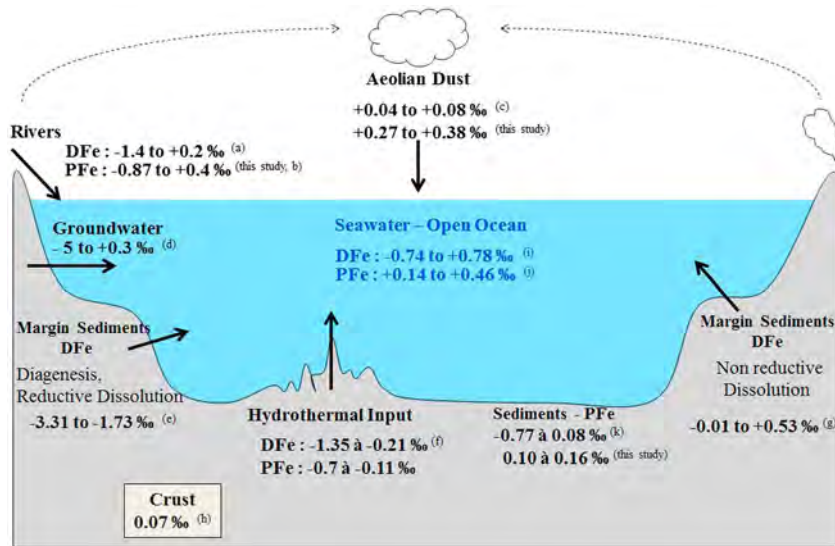


Figure 1. Schematic diagrams illustrating the isotopic composition of Fe inputs to the ocean (‰) and that of seawater. PFe and DFe are, respectively, for particulate Fe and Dissolved Fe. Letters in parenthesis indicate the associated references: (a) *de Jong et al.* [2007], *Chen et al.* [2014], *Escoube et al.* [2009], and *Poitrasson et al.* [2014]; (b) *Ingri et al.* [2006], *de Jong et al.* [2007], *Escoube et al.* [2009], *dos Santos Pinheiro et al.* [2013], and *Chen et al.* [2014]; (c) *Beard et al.* [2003a], *Beard and Johnson* [2004], *Fantle and DePaolo* [2004], and *Waeles et al.* [2007]; (d) *Rouxel et al.* [2008b]; (e) *Severmann et al.* [2006, 2010] and *Homoky et al.* [2009]; (f) *Sharma et al.* [2001], *Beard et al.* [2003a], *Rouxel et al.* [2008a], and *Bennett et al.* [2009]; (g) *Homoky et al.* [2009, 2013] and *Radic et al.* [2011]; (h) *Poitrasson* [2006]; (i) *Lacan et al.* [2008], *Radic et al.* [2011], *John and Adkins* [2012], *Conway et al.* [2013], and *Abadie et al.* (submitted manuscript, 2014); (j) *Abadie et al.* (submitted manuscript, 2014) and *Radic et al.* [2011]; (k) *Fantle and DePaolo* [2004], *Severmann et al.* [2006], *Staubwasser et al.* [2006], and *Homoky et al.* [2013].

ocean [*Lacan et al.*, 2008; *John and Adkins*, 2010]. The Fe isotopic composition is expressed by $\delta^{56}\text{Fe}$ in ‰ and defined relative to the international reference material IRMM-14 as

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left[\frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}}}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}}} - 1 \right] \cdot 10^3 \quad (1)$$

The continental crust has a signature of $\delta^{56}\text{Fe} = 0.07 \pm 0.02\text{‰}$ [*Poitrasson*, 2006]. Atmospheric dust sampled close to arid regions has been characterized by an Fe isotopic composition undistinguishable from that of the continental crust: $\delta^{56}\text{Fe} = 0.04\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$ to $0.08\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$ [*Beard et al.*, 2003a; *Beard and Johnson*, 2004; *Fantle and DePaolo*, 2004; *Waeles et al.*, 2007]. So far, no isotopic measurement of marine aerosol sampled in the open ocean has been performed. In areas of high primary production, where organic matter degradation is intense, pore waters in sediments deposited on continental shelves and upper slopes display a light dissolved Fe (DFe) isotopic composition, $\delta^{56}\text{DFe} = -3.31$ to $-1.73 \pm 0.08\text{‰}$ [*Severmann et al.*, 2006, 2010; *Homoky et al.*, 2009]. This negative signal reflects the reduction of Fe^{III} to Fe^{II} in the sediments during diagenesis [*Severmann et al.*, 2006]. More recently, positive values of DFe found close to continental margins, with $\delta^{56}\text{DFe} = 0.06$ to $0.53 \pm 0.08\text{‰}$, were suggested to reflect another process of Fe release from the sediments, the nonreductive release [*Radic et al.*, 2011; *Homoky et al.*, 2013]. This nonreductive release is supported by positive Fe isotopic signature of pore waters from sediments in areas with low organic matter degradation [*Homoky et al.*, 2009, 2013]. Slightly light $\delta^{56}\text{Fe}$ values between -0.5 and -0.21‰ , for dissolved Fe, and between -0.7 and -0.11‰ in the particulate fraction have been measured in hydrothermal fluids [*Sharma et al.*, 2001; *Beard et al.*, 2003a; *Rouxel et al.*, 2008a; *Bennett et al.*, 2009]. A light signature has also been measured for DFe in a buoyant hydrothermal plume, with $\delta^{56}\text{Fe} = -1.3\text{‰}$ [*Conway and John*, 2014]. These results suggest that hydrothermal vents are a source of isotopically light DFe and PFe to the oceans. Some studies have characterized dissolved $\delta^{56}\text{Fe}$ of other sources that may contribute locally to a significant iron flux. For instance, for river inputs, a $\delta^{56}\text{DFe}$ ranged from -1.4 to 0.2‰ was measured within river waters in the Amazon River, the Seine, and the Scheldt estuary [*De Jong et al.*, 2007; *Chen et al.*, 2014; *Poitrasson et al.*, 2014]. The suspended matter signature ranged from -0.87 to 0.4‰ [*Ingri et al.*, 2006; *de Jong et al.*, 2007; *Escoube et al.*, 2009; *dos Santos Pinheiro et al.*, 2013; *Chen et al.*, 2014]. During the flocculation in

estuarine environments, no significant change of the $\delta^{56}\text{DFe}$ was observed in the North River estuary (USA), with an average value of $+0.43\text{‰}$ [Escoube *et al.*, 2009]. Nevertheless, a decreasing, down to -1.2‰ , was observed in the Scheldt estuary [De Jong *et al.*, 2007]; this decreasing could be due to flocculation or groundwater discharges. Dissolved Fe inputs from groundwater may be very light (from -5‰ up to 0.3‰) [Rouxel *et al.*, 2008b].

Most of the research on biogeochemical cycle of Fe has focused on dissolved Fe or total Fe [Martin *et al.*, 1989; Johnson *et al.*, 1997; de Baar and de Jong, 2001; Wu and Boyle, 2002] despite the fact that total Fe is dominated by the particulate fraction in the surface mixed layer [De Baar and De Jong, 2001] and in coastal area [Radic *et al.*, 2011; Abadie *et al.*, Iron isotopes evidence different dissolved iron sources in the intermediate and deep Ocean, submitted to *Nature Geosciences*, 2014]. However, dissolved Fe (DFe) and particulate Fe (PFe) interact with each other through numerous processes that could fractionate iron, notably processes of biological uptake, remineralization, adsorption/desorption, and dissolution/precipitation [Ussher *et al.*, 2004]. It is thus necessary to study both dissolved and particulate Fe to improve our understanding of its biogeochemical cycle. Few studies have provided the isotopic composition of dissolved Fe in seawater and even fewer of particulate Fe. Coastal seawater samples display $\delta^{56}\text{DFe}$ from $-1.82 \pm 0.06\text{‰}$ to $0.53 \pm 0.14\text{‰}$ [De Jong *et al.*, 2007; Radic *et al.*, 2011; John *et al.*, 2012; Staubwasser *et al.*, 2013] and $\delta^{56}\text{PFe}$ from -0.61 to 0.7‰ [De Jong *et al.*, 2007; Radic *et al.*, 2011; Staubwasser *et al.*, 2013]. In the open ocean where DFe and PFe concentrations are very low compared to the coastal environment, $\delta^{56}\text{DFe}$ ranges from $0.14 \pm 0.13\text{‰}$ to $0.74 \pm 0.07\text{‰}$ in the North Atlantic [John and Adkins, 2012; Conway *et al.*, 2013], from -0.71 to $0.47 \pm 0.08\text{‰}$ in the South Eastern Atlantic [Lacan *et al.*, 2008; Abadie *et al.*, submitted manuscript, 2014] and from 0.01 to $0.58 \pm 0.08\text{‰}$ in the equatorial Pacific [Radic *et al.*, 2011]. Particulate iron isotopic compositions range from $\delta^{56}\text{PFe} = 0.14$ to $0.46 \pm 0.08\text{‰}$ in the equatorial Pacific [Radic *et al.*, 2011] and from -0.04 to 0.32‰ in the South Eastern Atlantic (Abadie *et al.*, submitted manuscript, 2014). Published data are very scarce (19 data for $\delta^{56}\text{DFe}$ and 6 for $\delta^{56}\text{PFe}$) and scattered (four profiles of $\delta^{56}\text{DFe}$ and one of $\delta^{56}\text{PFe}$ for the open ocean) in the global ocean. In this study, new profiles of $\delta^{56}\text{DFe}$ and $\delta^{56}\text{PFe}$ are presented in order to characterize how Fe isotopes are exchanged between the particulate and dissolved reservoirs in coastal seawater.

The equatorial Pacific circulation is fed by a redistribution of waters from the open ocean subtropical gyres toward the Equatorial Undercurrent (EUC), mainly via the low-latitude western boundary currents [Fine *et al.*, 1994; Grenier *et al.*, 2011] (Figure 2). The EUC carries thermocline waters along the equator [Lukas and Firing, 1984] from the Western to the Eastern equatorial Pacific HNLC area [Behrenfeld *et al.*, 1996]. Several studies have concluded that the EUC is enriched in micronutrients in the Western coastal part of the equatorial Pacific, in particular along Papua New Guinea coast [Johnson and McPhaden, 1999; Lacan and Jeandel, 2001; Mackey *et al.*, 2002; Slemons *et al.*, 2009, 2010; Radic *et al.*, 2011]. Upwelling of waters transported by EUC controls micronutrient supply to the surface ocean, modulating primary production in the HNLC area of the eastern equatorial Pacific [Coale *et al.*, 1996; Ryan *et al.*, 2006; Slemons *et al.*, 2009]. The 2006 EUCFe cruise (R/V *Kilo Moana*) conducted trace element sampling to link the western source region to the central equatorial Pacific (Figure 3). Slemons *et al.* [2010, 2012] showed that there was a maximum of total Fe, mainly composed of PFe, associated with the EUC which increased toward the West. This result is consistent with the Western source hypothesis. From one profile located downstream the Sepik River off Papua New Guinea, Radic *et al.* [2011] proposed that this dissolved Fe is mainly released from the sediments via nonreductive processes, but is it true throughout the Bismarck Sea? What are the other potential sources? What are the associated fluxes? How do the exchanges between the dissolved and the particulate pool occur? What are the isotopic fractionations during these exchanges? This study aims to provide answers to such questions using the isotopic approach.

2. Hydrological Context

The Western equatorial Pacific is a transit area for Western boundary currents before their input into the equatorial currents [Fine *et al.*, 1994]. This basin is bordered by Papua New Guinea and Australia, and numerous scattered islands (Figure 3). This geographic distribution coupled with a rough topography leads to a complex circulation summarized on Figure 2. When the water masses such as thermocline and central waters (Table 1) transported by the South and North Westward currents reach the coast, these water masses then enter in the low-latitude western boundary currents flowing toward the Equator, such as the New

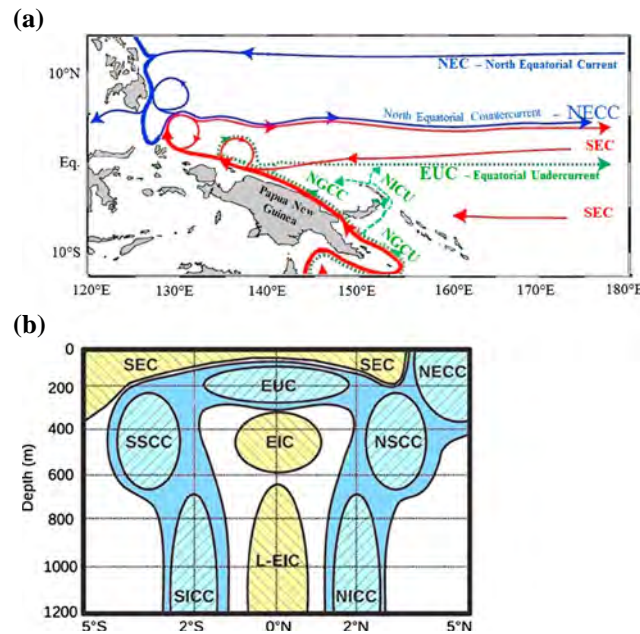


Figure 2. Equatorial circulation (currents) of the Western Pacific Ocean (a) on a map and (b) on a meridional section at 180°E. In Figure 2a, blue arrows represent the water masses of the northern hemisphere, red arrows that of the southern hemisphere, and green arrows represent the undercurrents. In Figure 2b, eastward flows are in blue, and westward flows are in yellow. Shaded areas represent strong currents. SEC = South Equatorial Current; NGCC = New Guinea Coastal Countercurrent; NGCU = New Guinea Coastal Undercurrent; NICU = New Ireland Coastal Undercurrent; NECC = North Equatorial CounterCurrent; SSCC and NSCC = North and South Subsurface Countercurrents; EUC = Equatorial UnderCurrent; EIC = Equatorial Intermediate Current; L-EIC = Lower-EIC; SICC and NICC = South and North Intermediate CounterCurrents [from Tomczak and Godfrey, 2003; Delcroix et al., 1992; Fine et al., 1994; Johnson et al., 2002; Kashino et al., 1996, 2007].

Guinea Coastal Undercurrent and Countercurrent and the New Ireland Coastal Undercurrent (Figure 2a). When these water masses reach the equator, they enter in the Equatorial Undercurrent (EUC) (Figure 2). Deeper, intermediate waters (Table 1 and Figure 2b) flow more slowly in eastward currents such as the Equatorial Intermediate Current. At the surface, waters are driven by the Easterly winds and renewed by the equatorial upwelling [Gordon et al., 1997].

3. Sampling and Methods

3.1. Seawater Sampling

Seawater samples were collected during the EUCFe cruise (August–October 2006, R/V *Kilo Moana*) (Figure 3), from 25 to 1000 m depth. The conductivity, temperature, depth (CTD), chlorophyll a, oxygen, and nutrient data are available online (<http://www.ocean.washington.edu/cruises/KiloMoana2006/>).

Seawater was sampled with 12 L acid-cleaned Go-Flo bottles mounted on a trace-metal rosette equipped with a CTD (lent by Canadian GEOTRACES, University of Victoria, Canada, and assembled at the University of Washington, USA [Slemons et al., 2010]). The bottles were brought into a homemade plastic room

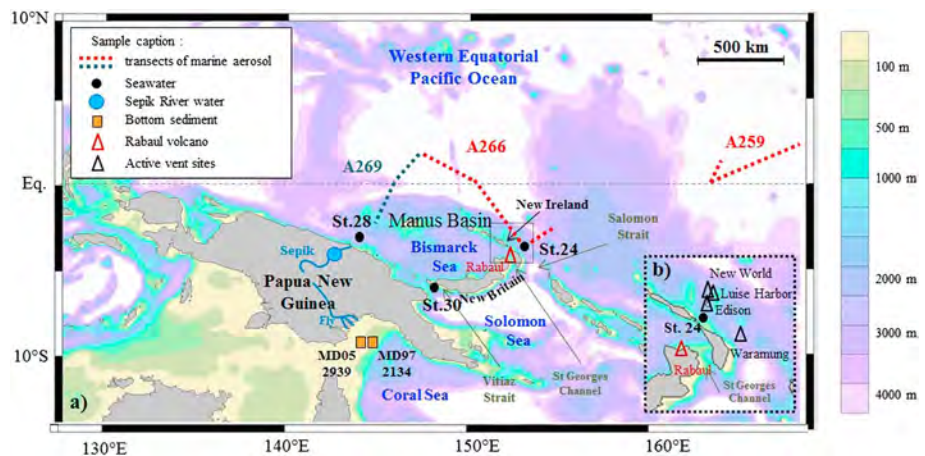


Figure 3. (a) Maps of the Western Equatorial Pacific. (b) Zoom on the New Ireland. Depths higher than 4000 m are white. The sampling transects of marine aerosols are represented with colored dotted lines. Black dots are the sampling location of seawater; the blue dot is the sampling location of Sepik River water; orange squares are the sediment sampling locations; red triangle represents the sampling location of surface seawater at the base of one of the several still active volcanoes, the Rabaul Volcanoes; black triangles represent active hydrothermal vents (<http://www.interridge.org>, no sample).

Table 1. Acronyms of Water Masses Present in the Study Area, With Their Characteristics: Origin, Potential Temperature (°C), density (kg/m³), Oxygen Concentration (μmol/kg), and Salinity^a

Water Masses		Origin	Potential Temperature θ (°C)	Density (kg/m ³)	Oxygen (μmol/kg)	Salinity	Currents	References
Acronym	Meaning							
Thermocline Waters								
NPEW	North Pacific Equatorial Water	Boundary between subtropical gyres	18–20	24.3–25.3		34.9	NECC, EUC	Tomczak and Godfrey, 2003
NPTW	North Pacific Tropical Water	North subtropical area		24.3–25.3		35.3–35.4	NEC, EUC	Tsuchiya et al., 1989
SPEW	South Pacific Equatorial Water	Subduction of surface waters in the tropics	18–20	24.3–25.3	140	35.6–35.8	NICU, EUC	Tomczak and Hao, 1989; Tsuchiya et al., 1989; Qu and Lindstrom, 2002; Cravatte et al., 2011
SPTW	South Pacific Tropical Water	South subtropical area	18–25	24.3–25.3	<160	36.4–36.7	SEC, NGCU/NGCC, NICU/NGCU, EUC	Tsuchiya et al., 1989
Central Waters								
WNPCW	Western North Pacific Central Water	Northern subtropical front	10–17	25.2–26.4	<160	33.5–34.5	NECC, EUC	Pickard and Emery, 1990; Tomczak and Godfrey, 2003
WSPCW	Western South Pacific Central Water	Subtropical convergence zone between Tasmania and New Zealand	10–17	26.1–26.7	160	35–35.5	SEC, NGCU/NGCC, NICU/NGCU, EUC	Tsuchiya, 1981; Qu and Lindstrom, 2002; Tomczak and Godfrey, 2003; Sokolov and Rintoul, 2007; Qu et al., 2009
Intermediate Waters								
AAIW	AntArctic Intermediate Water	Subantarctic front	3–6	27.1–27.3	160–300	34.3–34.5	NGCU, EIC, NSCC, SSCC	Tsuchiya and Talley, 1998
NPIW	North Pacific Intermediate Water	Front between the Kuroshio and the Oyashio current	3–6	26.5–27.3	0–150	33.5–34.1	NGCU, EIC, NSCC, and SSCC	Talley, 1993; Fine et al., 1994; You, 2003

^aThe currents where they flow are also specified (see Figure 2 for acronym meaning).

pressurized with filtered air. Within 4 h after collection, the samples were filtered through acid-cleaned Nuclepore® membranes (0.4 μm pore size, 90 mm diameter), fitted in acid-cleaned Savillex PTFE filter holders, and connected with PTFE tubing to the Go-Flo bottles pressurized with filtered air (0.2 μm). Ten liters of filtered seawater were transferred to an acid-cleaned polyethylene container, and protected from light and dusts with a black bag. The Nuclepore® membranes were preserved in an acid-cleaned petri dish.

Note that the Fe concentrations and isotopic compositions from station 28 have been previously measured and published by Radic et al. [2011]. The present work presents new data for DFe and PFe from stations 24 and 30, together with two additional PFe data points from station 28 (Table 2).

3.2. Analytical Chemical Treatment for Filtered Water and Particles

All chemical separations were conducted in a trace metal clean lab and under an ISO4 (class 10) laminar flow hood. Trace metal clean reagents were used (Suprapur® or twice distilled at LEGOS). All labware were acid cleaned. Blanks of reagents, labware, and atmosphere were regularly monitored.

The procedure used for determination of the isotopic composition of dissolved Fe in seawater was fully described in Lacan et al. [2008, 2010], and it is summarized below. Filtered seawater was acidified to pH 1.80 a few months before beginning the chemical extractions. A double-spike solution of ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe was added to each sample in order to correct for isotopic fractionations potentially induced by the entire procedure. Just before the preconcentration, hydrogen peroxide was added to oxidize Fe^{II} to Fe^{III} [Strelow, 1980;

Table 2. Locations, Depths, Hydrological Properties (see the EUCFe Website for More Information <http://www.ocean.washington.edu/cruises/KiloMoana2006/>), Isotopic Composition (‰), and Concentration (nM or nmol kg⁻¹) of Dissolved and Particulate Fe (DFe and PFe)^a

GoFlo bottle	Depth (m)	θ (°C)	Salinity	[O ₂] (μmol/kg)	θ _σ (kg/m ³)	Water mass	Dissolved Fraction				Particulate Fraction			
							[DFe] (nM)	δ ⁵⁶ DfFe (‰)	2SD (‰)	Replicates	[PFe] (nM)	δ ⁵⁶ PfFe (‰)	2SD (‰)	Replicates
2	920	4.6	34.52	141	27.34	AAW	STATION 24 (3.2°S, 152.3°E, cast TM47, 23 September 2006, bottom = 1669 m)	0.99	0.34	0.07	α ₄	4.91	-0.05	0.09
											β	4.90	0.04	0.07
											Mean	4.91	0.00	
5	370	10.5	34.78	(*) 143 ± 9	26.70	CW		0.70	0.24	0.07	α ₄	4.88	-0.05	0.12
								0.64	0.30	0.07	β	4.87	-0.01	0.07
								Mean	0.67	0.27	Mean	4.87	-0.03	
7	180	19.9	35.57	133	25.22	SPTW		0.86	-0.03	0.07	α ₄	7.82	-0.48	0.10
											β	7.80	-0.49	0.07
											Mean	7.81	-0.48	
9	65	27.4	34.74	196	22.38	Chloro. Max.		0.30	0.20	0.07	α ₄	1.66	0.03	0.16
											β	1.65	-0.01	0.07
											Mean	1.66	0.07	
11	40	28.7	34.56	199	21.83	Surface Waters		0.48	-0.03	0.07	α ₄	1.15	0.18	0.13
											β	1.14	0.08	0.07
											Mean	1.15	0.13	
2	799	5.5	34.50	151	27.22	AAW	STATION 28 (3.4°S, 143.9°E, cast TM56, 28 September 2006, bottom = 2256 m)	1.46	0.06	0.07	α ₂ †	9.62	-0.02	0.09
								1.46	0.08	0.08	β	8.96	-0.03	0.07
								1.46	0.02	0.07	Mean	8.96	-0.03	
								1.46	0.07	0.08				
								Mean	1.46	0.06				
5	321	13.8	35.09	154	26.31	CW		0.77	0.29	0.07	α ₂ †	7.34	0.04	0.07
7	191	19.1	35.45	145	25.33	SPTW		0.67	0.45	0.08	α ₂ †	6.91	0.29	0.07
								0.67	0.42	0.08				
								Mean	0.67	0.43				
8	94	26.5	34.85	180.9	22.77	Chloro. Max.		0.45	0.36	0.07	α ₂ †	4.63	—	—
								0.45	0.44	0.08	β	4.65	0.01	0.07
								0.45	0.40		Mean	4.64	0.07	
								0.45	0.53	0.07	α, α ₅	29.45	0.02	0.07
								0.89	0.40	0.07	b, 1, α ₅	29.45	0.06	0.07
											b, 2, α ₅	29.45	0.04	0.07
											Mean	29.45	0.04	
B2	916	4.6	34.51	(*) 143 ± 16	27.33	AAW	STATION 30 (5.6°S, 147.4°E, cast TM61, 30 September 2006, bottom = 1040 m)	1.19	—	—	1, α ₄	7.62	—	—
								1.20	—	—	2, α ₄	7.62	-0.03	0.07
								1.23	—	—	1, β	7.62	-0.03	0.07
											2, β	7.62	-0.05	0.07
											Mean	7.62	-0.03	
B3	730	5.9	34.48	(*) 166 ± 16	27.15	AAW		1.21	—	—	α ₄	3.22	—	—
								0.94	0.43	0.12	β	3.23	0.01	0.07
								0.92	0.44	0.07	Mean	3.23	0.07	
								0.95	0.44	0.07				
								0.94	0.44	0.07				
B6	350	11.8	34.92	(*) 162 ± 16	26.57	CW		0.48	0.31	0.07	1, α ₄	3.90	0.20	0.07
											2, β	3.90	0.20	0.07
											Mean	3.90	0.20	

Table 2. (continued)

GoFlo bottle	Depth (m)	θ (°C)	Salinity	[O ₂] ($\mu\text{mol/kg}$)	θ_{σ} (kg/m ³)	Water mass	Dissolved Fraction			Particulate Fraction				
							Replicates	[DFe] (nM)	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	2SD (‰)	Replicates	[PFe] (nM)	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	2SD (‰)
B7	200	18.7	35.53	(*) 144 ± 16	25.49	SPTW	α_3	0.65	—	—	1, α_4	3.72	—	
							α_4	0.65	0.44	0.10	2, α_4	3.72	—	
							β	0.66	0.39	0.07	1, β	3.73	0.20	0.07
							Mean	0.65	0.41	—	2, β	3.73	0.15	0.07
B10	25	27.3	34.76	(*) 200 ± 4	22.44	Surface Waters	α_3	0.13	—	—	a, 1, α_4	0.44	—	
							Mean	0.13	—	—	a, 2, α_4	0.44	—	—
											a, 3, β	0.44	0.34	0.08
											a, 4, β	0.44	0.27	0.07
									b, α_5	0.46	0.28	0.07		
									Mean	0.44	0.30	—		

^aThe measurement uncertainty is ±0.07‰ (2SD) or the 2SE when 2SE is larger than 0.07‰. Each kind of replicates is notified with the following symbols: a,b,c symbolize the chemical replicates (samples divided into two or three parts, such that each contain ~150 ng of Fe, before preconcentration for dissolved samples and before purification for particulate samples, and each part was analyzed independently); 1, 2, 3 symbolize the measurement replicates (the same sample measured several times during the same session); α and β symbolize the machine replicates (α when sample was measured on the MC-ICPMS of the Observatoire Midi Pyrénées (OMP) and β when sample was measured on the MC-ICPMS of the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE)); $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ are for different measurement sessions on the MC-ICPMS of OMP. The dissolved O₂ concentration was generally directly measured in seawater samples onboard, sometimes not. In the latter case specified by the (*) symbol, the concentration given by the oxygen sensor mounted on the rosette is used after calibration against in situ data. Symbol (†) pertains to previously published data by Radic et al. [2011]. CW = Central Water; SPTW = South Pacific Tropical Water; AAIW = Antarctic Intermediate Water; Chloro. Max = Chlorophyll Maximum layer.

Lohan et al., 2005]. The filtered seawater was preconcentrated with a NTA Superflow resin (Qiagen®). The average recovery of this step was 92 ± 25% (2SD, n = 55), and the blank was 0.17 ± 0.44 ng (2SD, n = 10).

To determine the concentration and the isotopic composition of particulate Fe, the Nuclepore® membranes were first leached using the method described in Radic et al. [2011]. The filters were covered with 18 ml of an acid mixture (HCl 5 M, HNO₃ 2.1 M, HF 0.6 M) and heated to 130°C for 3 h in closed PTFE vials (Lacan et al., Chemical composition of suspended particles in the Atlantic sector of the southern ocean, in preparation, 2015). The filters were taken out of the digestion solution, rinsed with Milli-Q Element® water, and a ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe double-spike was added to each sample. Some filters were leached again to check that the procedure was efficient. No PFe could be detected in the second leach. Blank for this PFe treatment was of 5.9 ± 4.1 ng (2SD, n = 7).

Then, the particulate and dissolved iron samples underwent the same procedure. Around 2% of each sample was aliquoted to carry out a first measurement of Fe and other elements concentrations (Na, Mg, K, Al, Ti, etc.) by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (HR-ICPMS) Element (Thermo Scientific®). Residues of the particulate and dissolved samples were purified twice with an AG1-X4 anionic resin (200–400 mesh). Average recovery of one purification step was 96 ± 18% (2SD, n = 20). The blank was 0.61 ± 0.81 ng (2SD, n = 17).

Total yield for the entire procedure was 93 ± 25% for PFe and 86 ± 33% for DFe. Putative isotopic fractionation sometimes associated with low yields was here corrected by the addition of a double spike in the samples prior to the chemical procedure. The mean concentrations of PFe and DFe in samples were, respectively, 1.5 nM and 0.5 nM. The lowest values of PFe and DFe concentration reach 0.15 nM and 0.05 nM. The blank fraction was on average 0.8% for PFe and 0.5% for DFe, and at most 9% for PFe and 5% for DFe.

3.3. Analytical Chemical Treatment for Other Kind of Samples

3.3.1. Dusts

Atmospheric particles were collected on board on the R/V *Kilo Moana* by Shank and Johansen [2008] continuously during the EUcFe cruise (Figure 3). The three samples analyzed here were sampled with a small volume collector equipped with 47 mm diameter Millipore® polycarbonate filter holders and acid-cleaned PTFE filters having a porosity of 1 μm . The pumped air flow was measured with a flow meter. To protect aerosols from rain, the filter support was pointing downward and covered with a plastic cover. To avoid contamination from ship smoke, the collector was located on the top deck above the bridge. It was also equipped with a control system which allowed pumping to stop when the wind came from a direction greater than 60° from the bow. In a clean lab, dust samples were analyzed with exactly the same protocol as particles. Blank of this PFe treatment was 5.9 ± 4.1 ng (2SD, $n = 7$).

3.3.2. Sepik River

One liter of Sepik river water was sampled at Angoram (4°03'S 144°04'E, Figure 3), on 28 February 2012, at around 100 km upstream from the mouth of the estuary. The unfiltered water was evaporated and decomposed with 15 ml of 5 M HCl, 2.1 M HNO₃, and 0.6 M HF mixing for 3 h at 130°C, then with aqua regia at 130°C during 7 h, then with 18 ml suprapur HNO₃ and 0.6 ml suprapur HF in an ultrasonic bath for 3 h, and finally with 3 ml 23 M HF and 0.5 ml 15 M HNO₃ at 130°C during 2 days. An aliquot without refractory particles was taken and centrifuged. After adding a ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe double-spike solution, sample was purified twice with an AG-MP1 anionic resin (100–200 mesh). The blank was 0.25 ng ($n = 1$). As the total Fe content of the Sepik River sample was 218 μg (concentration of 3.9 μM), thus the blank was negligible (~0.00% of the sample content).

3.3.3. Bottom Sediments

Two samples of sediments were retrieved with a giant piston corer close to the Southern Papua New Guinea coast in the Coral Sea during the 2005 MD148 IMAGES XIII PECTEN cruise in 2005 (Figure 3) [Tachikawa *et al.*, 2011], downstream the Fly river. One sample (MD05-2939) was taken at the surface of a core sampled at 9°52'S 145°45'E and beginning at 1677 m depth, and a second (MD97-2134) was taken from 4 to 5 cm below the surface of a core sampled at 9°54'S 144°39'E and beginning at 70 m depth. These samples are used to represent sediment at the sediment/seawater interface. These sediment samples were first dissolved with 5 ml of an acid mixture (HCl 6 M, HNO₃ 2.3 M, HF 0.8 M) at 130°C during 3 h. After evaporation, they were mixed with 12 ml of another acid mixture (HNO₃ 10 M, HF 4.5 M, HCl 1.4 M). Then, they were heated at 180°C for 2 h in a microwave oven (Mars System 5, CEM®). The total dissolution of sediments was achieved with 1 ml suprapur HClO₄ at 120°C during 2 days. After adding the ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe double-spike solution, the samples were purified twice with an AG-MP1 anionic resin (100–200 mesh). Average recovery of the purification step with this resin was $103 \pm 14\%$ (2SD, $n = 41$). The blank was 16.6 ± 24.1 ng (2SD, $n = 3$) or 0.11% of sample content.

3.3.4. Rabaul Volcano Water

Surface coastal seawater at the foot of the Rabaul volcano in the East of the New Britain Island (4°14'25"S, 152°11'45"E, Figure 3) was sampled a few hundred meters from shore, where numerous small streams were flowing along the flanks of the volcanoes, delivering their erosion products to the coastal water. One sample was taken from the front of a pirogue into an acid-cleaned polyethylene bottle, just after the EUcFe cruise (2 October 2006). The unfiltered sample was acidified and then evaporated in a clean lab, and the residue was digested with 1.4 ml of aqua regia at 80°C during 1 day. An aliquot was analyzed to determine the Fe content on the ICPMS Element (Thermo Scientific®). Then, a double-spike solution of ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe was added. Finally, the sample was purified twice with an AG1-X4 anionic resin (200–400 mesh). The blank of 1.7 ng ($n = 1$) was negligible compared to the total Fe concentration of the Rabaul water of 5.25 μM .

3.4. Isotopic Analysis

The procedure for the measurements of Fe isotopic compositions ($\delta^{56}\text{Fe}$), general performance, and validation steps were detailed in Lacan *et al.* [2010]. The Fe isotopic composition was measured with the Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICPMS) Neptune (Thermo Scientific®) coupled with a desolvating nebulizer system (ESI Apex-Q® or ESI Apex-HF®). The isotopic composition of DFe was been measured at the *Observatoire Midi-Pyrénées* (OMP, Toulouse, France), while that of PFe was measured at OMP and at the *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement* (LSCE, Gif-sur-Yvette, France).

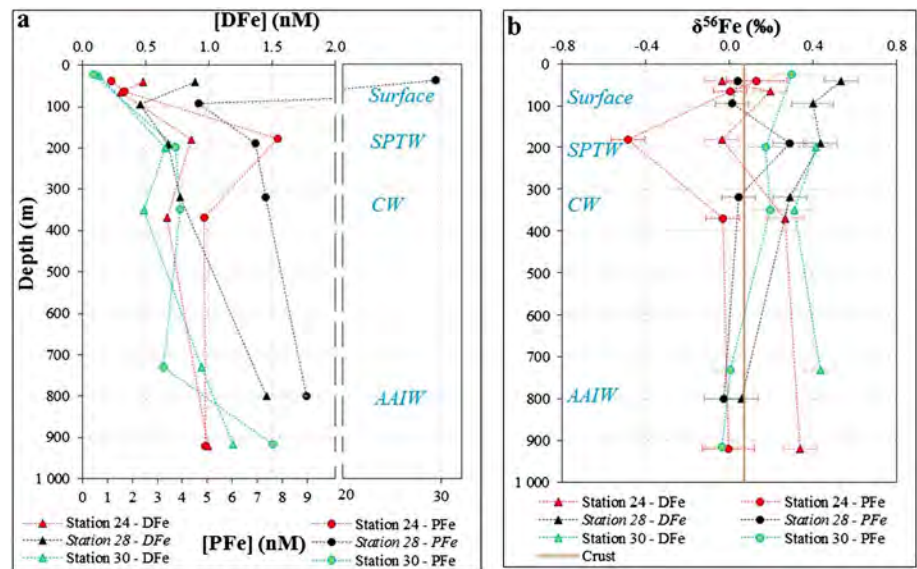


Figure 4. Profiles of (a) dissolved (triangles, upper axis) and particulate (circles, lower axis) Fe concentrations in nM (nmol.kg⁻¹) and (b) dissolved (triangles) and particulate (circles) Fe isotopic composition in ‰ relative to IRMM-014. In each figure, green profiles are for station 30 in a Vitiaz Strait, black profiles for station 28 close to Papua New Guinea coast downstream the Sepik river, and red profiles for Station 24 close to New Ireland coast. In Figure 4a, the error bars are smaller than the symbols. The water masses corresponding to sample depths are specified in blue. Surface is for surface waters, SPTW is for Southern Pacific Tropical Waters, CW is for Central Water and AAIW is for AntArctic Intermediate Water. In Figure 4b, the vertical brown line indicates the crustal value ($0.07 \pm 0.02\text{‰}$) [Poitrasson, 2006].

Mass bias was corrected with the ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe double spike. The $\delta^{56}\text{Fe}$ values were calculated relative to the average of IRMM-14 measurements bracketing each sample. Repeated analyses of an in house hematite standard [Poitrasson and Freydier, 2005] provided an external reproducibility of the MC–ICPMS measurement of $\pm 0.07\text{‰}$ (2SD, $n = 319$). Measurement uncertainty was also obtained by different kinds of replicates (sampling, chemical procedures, measurement replicates, etc.). All these replicates provide a reproducibility of $\pm 0.06\text{‰}$ (2SD, $n = 82$). The reproducibility estimated from replicates was better than the external precision. In general, we consider that the external precision best characterizes our measurement uncertainty. When the internal precision ($2SE = 2SD/\sqrt{n}$) of a given sample is greater than the external precision, we take it as the sample measurement uncertainty.

Concerning concentrations of particulate and dissolved Fe, the double spike method provides a precise and accurate determination [Lacan *et al.*, 2010]. All replicates provide a mean uncertainty of 2.0% (2SD, $n = 110$).

4. Results and Discussion

4.1. Seawater Iron Concentrations

Dissolved and particulate Fe concentrations (Table 2) are plotted in Figure 4a (triangle symbols for DFe and circle symbols for PFe). Dissolved Fe concentrations ranged from 0.13 to 1.46 nM (Figure 4a). Particulate Fe concentrations ranged from 0.44 to 29.45 nM (Figure 4a). This range of DFe concentrations has generally been observed in other coastal areas [Turner and Hunter, 2001; Mackey *et al.*, 2002; Obata *et al.*, 2008; Slemons *et al.*, 2010]. Data of PFe concentrations are very scarce in the equatorial Pacific, so there are only few comparisons. Our data of PFe concentrations are comparable to data of total dissolvable Fe measured by Mackey *et al.* [2002] in the Bismarck Sea. Slemons *et al.* [2010, 2012] measured the DFe and PFe concentrations with another method at the same stations during the same cruise. All data are of the same order of magnitude and similar range.

The lowest concentrations of DFe and PFe were located in the surface layer (in general corresponding to the chlorophyll maximum) where the biological uptake depletes the concentration of the bioavailable Fe; an exception was downstream from the Sepik River at station 28, where the DFe concentration was 0.89 nM and PFe concentration was 29.5 nM, the highest values in surface waters. In this study, the biological uptake will

not be discussed because this area is strongly impacted by lithogenic inputs. Around 200 m, at the depth of the New Guinea and New Ireland Coastal Undercurrents, there was a sharp concentration increase, notably visible in Vitiaz Strait (Station 30) and along New Ireland (Station 24). Dissolved Fe and particulate Fe concentrations increased close to the bottom. Particulate Fe proportions (relative to total Fe) were large in all samples with an average of 86% PFe and a maximum of 97% at station 28 at 40 m depth.

4.2. Seawater Iron Isotopic Compositions

Dissolved $\delta^{56}\text{Fe}$ ($\delta^{56}\text{DFe}$) and particulate $\delta^{56}\text{Fe}$ ($\delta^{56}\text{PFe}$) for all stations are reported in Table 2 and are plotted in Figure 4b. The isotopic signatures of DFe ranged from -0.03 to 0.53‰ . Few studies have investigated the isotopic composition of DFe in the marine environment. The $\delta^{56}\text{DFe}$ values presented here are in the same order of magnitude as those previously published from other oceanic areas [De Jong *et al.*, 2007; Lacan *et al.*, 2008; John and Adkins, 2012; John *et al.*, 2012; Staubwasser *et al.*, 2013]. The isotopic signature of PFe ranged from -0.49 to 0.34‰ . The only points of comparison are the Staubwasser *et al.* [2013] data from the Baltic Sea where they found values ranging from -0.61 to -0.09‰ .

From the surface down to 200 m depth, the $\delta^{56}\text{DFe}$ along Papua New Guinea (Figure 4b, green and black triangles) are positive (from 0.29 to 0.45‰), whereas those along the New Ireland from -0.03 to 0.20‰ (Figure 4b, red triangles) are close to the crust value ($0.07 \pm 0.02\text{‰}$) [Poitrasson, 2006]. At 200 m depth, profiles of $\delta^{56}\text{PFe}$ show the largest variations, from -0.49‰ along New Ireland (station 24) to 0.29‰ along Papua New Guinea. At around 350 m depth, all $\delta^{56}\text{DFe}$ are similar with a mean value of $0.29 \pm 0.04\text{‰}$ (2SD, $n = 3$), and then toward the bottom, $\delta^{56}\text{DFe}$ are slightly different. From 700 m to 950 m, the $\delta^{56}\text{PFe}$ values are homogeneous and slightly lighter than the crust value, with a mean value of $-0.02 \pm 0.03\text{‰}$ (2SD, $n = 4$).

4.3. Signatures of the Potential Fe Sources

The measured signatures of potential Fe sources to the ocean are reported in Table 3.

4.3.1. Continental Runoff

The Sepik River displayed a total Fe isotopic composition of $0.06 \pm 0.06\text{‰}$ (2SD, $n = 2$). The unfiltered coastal seawater sampled at the foot of the Rabaul Volcano (New Britain) displayed the same isotopic signature $0.06 \pm 0.03\text{‰}$ (2SD, $n = 2$). These are indistinguishable from the crustal value, $\delta^{56}\text{Fe} = 0.07 \pm 0.02\text{‰}$, and of the isotopic composition of the bulk Fe released to the oceans by large intertropical rivers like the Amazon [Poitrasson *et al.*, 2014]. In both the Sepik River and Rabaul Volcano cases, particulate Fe was clearly the predominant fraction. These results suggest that runoff (whereas diffuse within small streams or within large rivers) carries PFe characterized by a crustal signature, predominantly reflecting the erosion of lithogenic iron [see also Poitrasson *et al.*, 2008, 2014].

4.3.1.1. Dusts

Until now, atmospheric dusts were thought to have the same isotopic signature as of the crust [Beard *et al.*, 2003b; Waeles *et al.*, 2007; Radic *et al.*, 2011]. However, these previous studies have focused on continental aerosols and gave values ranging from -0.03 to 0.24‰ with a mean of 0.1‰ , i.e., close to the crustal value [Beard *et al.*, 2003a; Fantle and DePaolo, 2004; de Jong *et al.*, 2007; Waeles *et al.*, 2007; Flament *et al.*, 2008; Majestic *et al.*, 2009a, 2009b]. In our study, marine aerosols were isotopically enriched in heavy isotopes, from $0.27 \pm 0.15\text{‰}$ to $0.38 \pm 0.08\text{‰}$. Thus, in the Bismarck Sea the "source" aerosol signature appears to be heavier than the crustal value, on average $+0.33 \pm 0.11\text{‰}$ (2SD, $n = 3$).

This isotopic signature is heavier than that of the crust [Poitrasson, 2006]. Thus, marine aerosols sampled in this study did not appear to be continental dust simply being transported offshore. Such a heavy value may reflect the impact of various transformations that aerosols undergo during transport, such as photochemical reactions and leaching. Around the Bismarck Sea, there are many active volcanoes. There are no literature data for $\delta^{56}\text{Fe}$ of volcanic ash; nevertheless, their signatures should be the same as basalt or river runoff, which are the same as crust [Poitrasson, 2006; Craddock *et al.*, 2013; Teng *et al.*, 2013]. Volcanic ash probably does not explain the heavy signal measured in our samples. These heavy Fe isotopic values (Table 3) may represent elsewhere anthropogenic pollution. They are indeed in the high end of the Fe isotopic signature range of this potential source, between -0.18 and 0.34‰ [Flament *et al.*, 2008; Majestic *et al.*, 2009a, 2009b]. However, it is unlikely that they reveal Fe signature of anthropogenic emissions because of the weak demography of the surroundings lands (such as Papua New Guinea), the Bismarck Sea is weakly impacted by anthropogenic pollution, as most of the equatorial Pacific [Brunskill, 2004]. Isotopic fractionation during

Table 3. Locations, Depths, Sampling Date and Associated Cruise, Fe Concentration, and Isotopic Composition (‰) of Fe in Oceanic Dusts, in the Sepik River (Total Fe), in Sediments, and in Coastal Seawater Influenced by Runoff at the Foot of the Rabaul Volcano^a

Samples	Location	Sampling Date	Depth	Fe Concentration	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	2SE (‰)
DUSTS				ng(Fe)/m ³		
A259	from 01.48°N, 167.31°E to 01.06°N, 164.59°E	EUCFe, 16–17/09/2006		0.38	0.27	0.15
A266	from 02.32°S, 153.56°E to 01.18°N, 146.34°E	EUCFe, 23–25/09/2006		5.56	0.35	0.07
A269	from 01.18°N, 146.33°E to 03.21°S, 143.52°E	EUCFe, 26–28/09/2006		0.54	0.38	0.08
Sepik River	4.03°S, 144.04°E	28 February 2012	Surface	μmol(Fe)/L		
			a, 1	124.6	0.07	0.07
			a, 2		0.09	0.07
			b, 1		0.04	0.07
			b, 2		0.04	0.07
			Mean		0.06	
Rabaul Water	4.12°S, 152.1°E	EUCFe, 2 October 2006	Surface	5.25	0.08	0.07
			2		0.06	0.07
			Mean		0.07	
Bottom Sediments				mg(Fe)/g		
MD05-2939 (core surface)	9.52°S, 145.45°E	PECTEN, 2003	1667 m	28.67	0.16	0.07
			2		0.10	0.07
			Mean		0.13	
MD97-2134 (4–5 cm of the core top))	9.54°S, 144.39°E	PECTEN, 2005	70 m	59.33	0.15	0.07
			2		0.13	0.07
			Mean		0.14	

^aThe Fe concentration is expressed in ng of Fe per m³ of filtered air for dusts, in μmol of Fe per liter of sampled waters for Sepik River and Rabaul water, in mg of Fe per g of sampled sediments. The 2SE is the internal precision of each isotopic composition measurement. The measurement uncertainty is ±0.07‰ (2SD) or the 2SE when 2SE is larger than 0.08‰. Replicate codes (a, b, c, 1, 2, 3) as in Table 2.

aerosol transport seems the most likely hypothesis, although we cannot provide a precise mechanism explaining these observations at this stage.

4.3.1.2. Sediments

Two surface sediment samples from the southern margin of Papua New Guinea were measured in this study (see Figure 3). They were sampled from water depths of 1667 m and 70 m. The isotopic composition of both are indistinguishable, with a mean value of $0.14 \pm 0.07\text{‰}$ (2SD, $n = 2$). This signature is heavier than those of oceanic sediments found in previous studies (from $-0.16 \pm 0.07\text{‰}$ to $0.1 \pm 0.06\text{‰}$ 2SD) [Fantle and DePaolo, 2004; Severmann *et al.*, 2006; Staubwasser *et al.*, 2006] and similar to the value obtained by Murray *et al.* [2010] downstream the Papua New Guinea, between -0.088 and $+0.164\text{‰}$. In our study area, Wu *et al.* [2013] indicate that Fe-enriched sediments are mostly derived from fluvial inputs of Papua New Guinea, with nearly negligible impact from eolian dust. Therefore, we expected that the sediment signature would have been the same as measured for runoff (Sepik River and seawater sampled at the foot of the Rabaul Volcano), i.e., the crustal signature. Albeit slightly heavier, it is the same within uncertainties.

Therefore, Fe isotopic compositions do not allow distinguishing sedimentary sources from the riverine inputs in the Bismarck Sea. This is not surprising since the particulate Fe found in the sediments is mostly originating from the erosion of Papua New Guinea and transported to the shelf (and subsequently slope) through runoff [Wu *et al.*, 2013]. However, the aerosols signature is clearly distinct and heavier from the other sources.

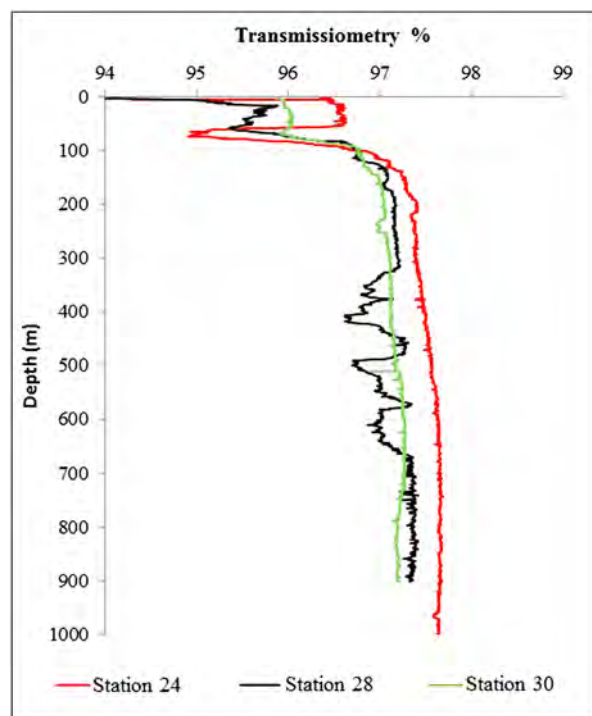


Figure 5. Profiles of transmissiometry (%). Conductivity, temperature, and depth (CTD) data.

4.4. Iron Enrichments of Water Masses in the Western Equatorial Pacific

Previous works have shown that the western equatorial Pacific is a major source area of micronutrients, and notably Fe, to the HNLC area of the equatorial Pacific via the EUC [Sholkovitz *et al.*, 1999; Lacan and Jeandel, 2001; Mackey *et al.*, 2002; Slemons *et al.*, 2010]. A notable feature concerning the distribution of Fe between its dissolved and particulate fractions is the overwhelming predominance of the particulate fraction (Figure 4a). In these coastal stations, the particulate fraction accounted for 86% of the total Fe budget when considering the whole water column. This means that Fe inputs are mainly in the particulate form in this area. Our samplings allow to study the Fe enrichment of four water masses (Figure 4): (i) the surface waters at station 28, (ii) the South Pacific Tropical Water (SPTW) around 200 m carried by the New Guinea Coastal Undercurrent (NGCU) and the New Ireland Coastal Undercurrent (NICU), (iii) the Central Water around 300 m also carried by NGCU, and (iv) the deeper Antarctic Intermediate Water located around 800 m.

4.4.1. Surface Seawater Enrichments

At station 28 (located around 30 km downstream from the Sepik River, Figure 3), a strong enrichment of Fe was observed in the surface waters in both the dissolved and particulate fractions (40 m, [DFe] = 0.89 nM and [PFe] = 29.5 nM) compared to the upstream station in the Vitiaz Strait (station 30, 25 m, [DFe] = 0.13 nM and [PFe] = 0.44 nM, Figures 2 and 3). The enrichment is very much larger in the particle fraction. The latter display the highest PFe concentration measured in the present study. Particulate Fe in this sample amounts to 97% of the total Fe. Therefore, the source of this enrichment can be considered to be mainly in the particulate form and the isotopic signal of the seawater particles, $0.04 \pm 0.07\text{‰}$ (station 28, 40 m, Figure 4), likely reflects directly that of the source.

Different authors have shown that atmospheric dust deposition is not sufficient to explain the strong Fe inputs to surface seawater. They concluded that this input is negligible compared to the fluvial inputs to the Bismarck Sea [Slemons *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2013]. Assuming that no process has fractionated particulate Fe in surface waters, our isotopic results confirm their conclusions since aerosol samples from this area (sample A269) displayed a Fe signature of $0.38 \pm 0.08\text{‰}$ (Table 3), which is significantly different from the particulate $\delta^{56}\text{Fe}$ value in surface waters ($0.04 \pm 0.07\text{‰}$).

Slemons *et al.* [2010] and Radic *et al.* [2011] suggested that the main source of the Fe maximum at station 28 was from riverine discharge. Accordingly, the plume of Sepik discharge was visible to the naked eye during the cruise (see also the very low transmissiometry at the surface in Figure 5). The Sepik River iron isotope signature measured here had a value of $0.06 \pm 0.06\text{‰}$ (2SD, $n = 4$), indistinguishable from the particulate $\delta^{56}\text{Fe}$ value in surface waters ($0.04 \pm 0.03\text{‰}$, 2SD). This suggests that lithogenic particles eroded from Papua New Guinea and transported by the Sepik River is probably the main source of particulate Fe in surface waters of station 28. Contributions from other smaller rivers and more generally runoff all along the coast from the Vitiaz Strait to station 28 may also contribute to this enrichment.

At station 30, located in Vitiaz Strait, the isotopic composition of PFe was $0.30 \pm 0.07\text{‰}$, with a concentration of 0.44 nM (Table 2 and Figure 4b). In this area, the particles have the same isotopic signature than that of aerosols sampled in the Bismarck Sea ($0.36 \pm 0.04\text{‰}$, 2SD, $n = 2$, Table 3). Therefore, aerosols may contribute

here to the surface PFe content. However, given the PFe concentration (0.44 nM) which was much lower than the PFe concentration in surface seawater at station 28 (29.45 nM), this potential aerosol contribution does not seem significant at the scale of the Bismarck Sea.

4.4.2. Enrichments of South Pacific Tropical Water

The South Pacific Tropical Water (SPTW) flows through the Coral Sea and the Solomon Sea and enters in the Bismarck Sea by two flows. The first enters in the Bismarck Sea via the NGCU (Figure 2), through Vitiaz Strait (station 30, 200 m) and flows along the North East coast of Papua New Guinea (sampled at Station 28, 190 m). The second enters the Bismarck Sea through St George channel or joins the equator directly via the NICU which flows along the North East coast of New Ireland (station 24, 180 m).

In Vitiaz Strait, at the depth of the NGCU, DFe and PFe concentrations are already high (0.65 and 3.72 nM, respectively) compared to typical open ocean values (Figure 4a). The SPTW has probably already been enriched upstream, in the Solomon and Coral seas. The positive isotopic composition measured in the Vitiaz Strait ($\delta^{56}\text{PFe} = 0.17 \pm 0.07\text{‰}$ and $\delta^{56}\text{DFe} = 0.41 \pm 0.07\text{‰}$) likely reflect those enrichments. This hypothesis is supported by Nd isotope data suggesting the occurrence of lithogenic enrichment in this water mass in those seas [Grenier *et al.*, 2011].

After flowing through the Vitiaz Strait (station 30) and along the Papua New Guinea coast, the SPTW reaches station 28. There the concentration of PFe increases by 86% (to 6.9 nM, Figure 4a) between the two stations, while the concentration of DFe remains almost constant (increase of 4%). The particulate fraction is again predominant (91%). Inputs of Fe have therefore probably taken place primarily in the particulate form. The Fe signature of PFe at station 28 was $\delta^{56}\text{PFe} = 0.29 \pm 0.07\text{‰}$. Although this value is slightly different from that found at station 30 ($0.17 \pm 0.07\text{‰}$, Figure 4a), it is very close and can be considered similar. This suggests that the source of PFe enriching this water mass along Papua New Guinea is isotopically similar to that enriching the water mass upstream in the Solomon and Coral Seas. On average, this $\delta^{56}\text{Fe}$ value is 0.23‰. The sources with similar heavy isotopic signatures are the sediments ($0.14 \pm 0.07\text{‰}$, Table 3) and the aerosols ($0.33 \pm 0.11\text{‰}$, Table 3). Runoff waters, with their isotopic signal similar to that of the crust (0.06 and 0.07‰ for the Sepik and Rabaul waters, respectively, Table 3), seem to be slightly too light to explain the signal measured in the SPTW. Given the depth of the SPTW flows (~200 m), it is unlikely that aerosols would constitute a significant source only at this depth, but not in the rest of the water column (where for instance at station 28 all PFe display a crustal like signature). Therefore, Fe isotopes suggest that sediment resuspension is the most likely source responsible for the PFe enrichments observed in the SPTW. These results confirm the conclusions of Slemons *et al.* [2010], supported by studies of remineralization rates of organic carbon [Burns *et al.*, 2008] and the high oxygen levels of this area (G. J. Brunskill, unpublished data, 1996), which suggest that the main source of Fe along Papua New Guinea would be the resuspension of sediments whose fluxes would be larger than those induced by diagenetic remobilization.

The other branch of the SPTW flows in the NICU, along the Northwest coast of New Ireland, where it was sampled at station 24 at 180 m. Its particulate iron content is also very high ([PFe] = 7.81 nM, Table 2 and Figure 4a), comparable to that found at station 28 (6.9 nM). But unlike other stations (28 and 30), the high PFe concentrations constitute a sharp vertical maximum (the sample below being much less concentrated). Particulate Fe is again the predominant fraction (90%), suggesting inputs mostly in the particulate form. The striking feature of this sample is its negative signal, $\delta^{56}\text{PFe} = -0.48 \pm 0.07\text{‰}$ (Table 2 and Figure 4b), that is very different from those found along the Papua New Guinea coast (Stations 30 and 28). This negative signal suggests a different source for PFe. This difference in the isotopic composition of PFe is the only geochemical parameter measured during the cruise at station 24 that allows identification of a different nature of the Fe source in the NICU. Indeed, the data for Rare Earth Elements (REE), aluminum and manganese, did not suggest different sources between these two areas [Slemons *et al.*, 2010, 2012; Grenier *et al.*, 2013]. This region, also known as Manus Basin, is rich in submarine hydrothermal activities [Both *et al.*, 1986; Auzende *et al.*, 1996, 2000], and station 24 is surrounded by active vent sites such New World Seamount ($2^{\circ}8'S$, $152^{\circ}53'E$), Luise Harbor ($3^{\circ}11'S$, $152^{\circ}65'E$), Edison Seamount ($3.31^{\circ}S$, $152.58^{\circ}E$), or Waramung ($4^{\circ}08'S$, $153^{\circ}667'E$) (www.interridge.org). The Fe isotopic signature of particles measured in buoyant hydrothermal plumes range from -0.70 ± 0.1 to $-0.11 \pm 0.07\text{‰}$ [Severmann *et al.*, 2004; Bennett *et al.*, 2009]. Our sample from the NICU falls within this range. Therefore, the active hydrothermal activity of the basin could explain this negative $\delta^{56}\text{PFe}$ value. Although a contribution of lithogenic sediment resuspension cannot be completely ruled out, it is likely minor compared to

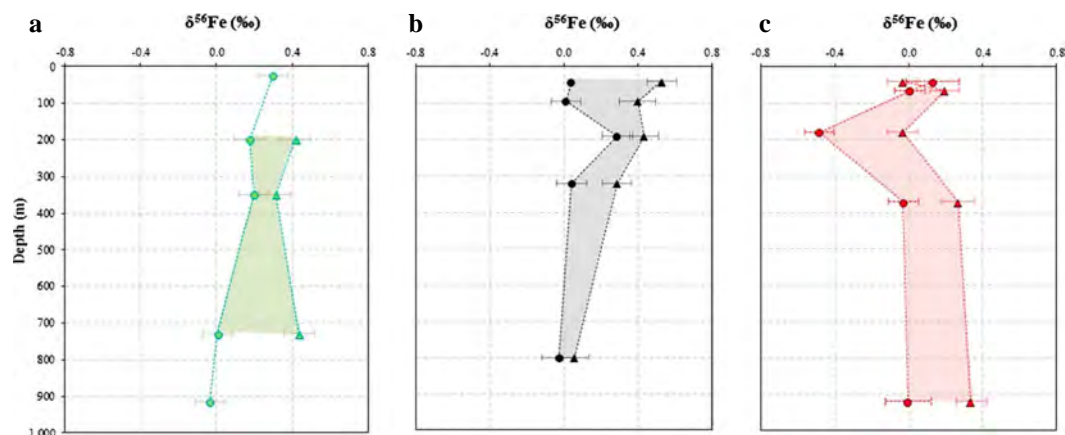


Figure 6. Profiles of dissolved (triangles) and particulate (circles) Fe isotopic composition in ‰ of (a) station 30 in a Vitiaz Strait, (b) station 28 close to the Papua New Guinea coast downstream the Sepik river, and (c) station 24 close to New Ireland coast. The colored area represents the difference between the $\delta^{56}\text{DFe}$ and the $\delta^{56}\text{PFe}$. The dissolved Fe is almost systemically heavier than the particulate Fe.

hydrothermal activity given the slightly heavy signature of the sediments in the studied area ($\delta^{56}\text{Fe} = 0.14 \pm 0.07\text{‰}$, Table 3).

4.4.3. Central Water Enrichments

At station 28, in the Central Water at 320 m, the concentration of PFe continues to increase (7.3 nM, Figure 4a). The transmissiometry profile (Figure 5) shows an important nepheloid layer in this station with the lowest transmissiometry values between 300 and 650 m depth. Several previous studies had indicated that the continental particulate matter discharged through runoff, notably by the Sepik River, is effectively transported across the shelf and slope to depths as deep as 2000 m, within hyperpycnal flows [Kineke *et al.*, 2000; Walsh and Nittrouer, 2003; Kuehl, 2004]. This could therefore explain the large PFe concentration in the Central Water. This would be consistent with the isotopic signature of these particles, $\delta^{56}\text{Fe} = 0.04 \pm 0.07\text{‰}$, which are identical within uncertainties to the Sepik signature ($0.06 \pm 0.05\text{‰}$, 2SD, $n = 4$, Table 3). A contribution of sediment resuspension during transport of the Central Water from Vitiaz Strait to station 28 may also occur, given that the signature of the sediments ($0.14 \pm 0.07\text{‰}$, 2SD, $n = 4$, Table 3) is also identical within uncertainties to that of PFe in the Central Water.

4.4.4. Deepest Enrichments

For the deepest samples of the three profiles (799 to 920 m), in the AAIW, the particulate fraction was again predominant: 86, 82, and 83% of total Fe for respectively stations 30, 28, and 24. As for the other depths, this suggests that Fe inputs into these waters occur mainly in the particulate phase. In these three stations, the isotope composition of particulate Fe tends toward a value slightly lower than the crustal value, from $-0.03 \pm 0.07\text{‰}$ to $0.00 \pm 0.12\text{‰}$ (Table 2). This suggests that in addition to continental particulate matter discharged through runoff and transported to depth (characterized by signatures of 0.06 to $0.07 \pm 0.07\text{‰}$), and/or to sediment resuspension ($0.14 \pm 0.07\text{‰}$), particles of hydrothermal origin may also contribute to enrich the AAIW.

4.5. Exchange Processes From Particulate to Dissolved Fraction

An important feature concerning the difference between the isotopic compositions of dissolved Fe and particulate Fe is that in nearly all samples from the three stations of this study (except one at the surface of station 24), the $\delta^{56}\text{DFe}$ is heavier than the $\delta^{56}\text{PFe}$ (Figure 6). This is observed in station 24 (with its negative signal at 200 m, Figure 4b) and along the coast of Papua New Guinea (with positive signal at the same depth, Figure 4b). Furthermore this difference is rather similar for all samples. This suggests a link between both phases, associated to a systematic isotopic fractionation. Three hypotheses are examined in the following to explain this observation.

1. This difference is the result of a kinetic fractionation during the release of DFe from a partial dissolution of particulate iron. This is not possible because kinetic fractionation would produce a DFe lighter than PFe [Urey, 1947], which is not what we observe (Figure 4b).

2. Conversely, the difference is the result of a kinetic fractionation during the formation of PFe from dissolved iron precipitation. This would be consistent with PFe being isotopically lighter than DFe but would imply that most PFe found in our samples originates from dissolved Fe. As discussed above, PFe is the main pool in all our samples, 86% of the total seawater iron on average, with concentrations of the order of 5nM, while DFe concentrations are on the order of 0.5 nM. Particulate Fe tends to be predominant in the potential atmospheric and riverine sources [De Baar and De Jong, 2001]. For instance, the particulate fraction range from 50 to 99% of total Fe pool in the worldwide rivers [Dupre et al., 1996; Gaillardet et al., 1997; Mulholland et al., Insights on iron sources and pathways in the Amazon River provided by isotopic and spectroscopic studies, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, in revision, 2014] and after flocculation processes in estuaries, the riverine Fe input to oceans are dominantly in the particulate form [Beard et al., 2003a; Fantle and DePaolo, 2004]. This hypothesis is therefore very unlikely. Moreover, a similar isotopic difference for all samples, implies that either (i) the PFe pool is the instantaneous product of the reaction, which is highly unlikely because it would require an unrealistically high and permanent DFe source to sustain the reaction in all the samples, or (ii) in all samples a similar proportion of the DFe pool has been transferred into the PFe pool, which would also be an extraordinary coincidence. Furthermore, previous studies have shown that in this area little dissolved Fe was released from sediments compared to a significant rate of sediment resuspension [Slemons et al., 2010; Burns et al., 2008]. For these reasons, the concentration partitions, and isotopic differences, this hypothesis can be ruled out. On the contrary, if there is a net transfer from one pool to another, the above arguments strongly suggest that it occurs from PFe to DFe.
3. The isotopic difference is the result of an equilibrium fractionation between PFe and DFe. This third hypothesis is consistent with both the concentration and the isotope partitioning in our study. Unlike previous hypotheses, it appears as the only plausible explanation. It constitutes strong evidence that there is continuous exchange of iron between the two phases. Such exchange was also initially been proposed for thorium and protactinium, the so called “reversible scavenging”, later for Rare Earth Elements [Nozaki and Alibo, 2003], then neodymium, the so called “boundary exchange” [Lacan and Jeandel, 2005], and more recently for Cu [Little et al., 2013].

The equilibrium isotopic fractionation between PFe and DFe can be quantified by calculating the isotopic difference between both phases:

$$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = \delta^{56}\text{DFe} - \delta^{56}\text{PFe} \quad (2)$$

Extreme values were found in surface samples, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = -0.17$ and 0.49‰ , at 40 m at station 24 and 28, respectively, in the chlorophyll maxima. Those extrema may be explained by biological processes and/or direct dissolved Fe input from the Sepik River at station 28. We therefore exclude them from the following discussion.

Averaging this difference for all other samples (for which both DFe and PFe isotope data have been measured), we find that $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = +0.27 \pm 0.25\text{‰}$ (2SD, $n = 11$)

As mentioned above, given the wide predominance of the particulate Fe pool in both the sources and seawater, the net result of these exchanges between PFe and DFe is most likely a net flux from PFe to DFe. In the water column, processes leading to a release of DFe from suspended particles can be reductive dissolution by bacteria, or a nonreductive release of DFe, as proposed by Radic et al. [2011]. The reductive dissolution (involving reduction of Fe^{III} to Fe^{II}) would produce lighter DFe [Beard et al., 2003b; Severmann et al., 2006, 2010]. Therefore, the data presented in this work confirm those presented by Radic et al. [2011] from station 28 only. They suggest that in all our samples, except for the two surface samples excluded as discussed above, dissolved Fe is released from particulate Fe through nonreductive processes. This should be understood as the net result of exchange processes between both phases; i.e., there may be fluxes in both directions, from PFe to DFe and from DFe to PFe, but the net result of those is a net flux from PFe to DFe, without net iron reduction. Similar observations suggest similar processes of DFe release along the South African margin [Homoky et al., 2013].

The precise underlying processes cannot be determined from the present study. A better characterization of the various Fe phases and in vitro experiments could help in that respect.

4.6. Flux of Fe Along the Papua New Guinea

The Fe fluxes involved in the evolution of the iron concentrations as the water masses flow along the slope of Papua New Guinea can be estimated using a simple box model. The model will be applied to the Central Water, because a significant DFe concentration increase is observed in this water mass. The system is assumed to be in steady state. The potential flows from New Ireland and St George channel toward station 28 are ignored given that their water mass transport is ~ 10 times lower than that in the NGCU [Grenier *et al.*, 2014]. Therefore, all waters found at station 28 are assumed to flow from the Vitiaz strait, hence from station 30. The Central water is transported by the NGCU that flows with a velocity ranging from 0.2 to 1 m s⁻¹ [Wyrki and Kilonsky, 1984; Rowe *et al.*, 2000; Slemons *et al.*, 2010]. The suspended particles (sampled in the present study) sink with a typical velocity of around 1000 m yr⁻¹ [Stemann *et al.*, 2004]. This is very low compared to the current velocity so inputs and outputs of particles into the box are ignored. This would still be true even if assuming a much larger sinking velocities that could occur in coastal areas (e.g. of the order of several hundred meters per day, Berelson [2001]).

For particulate Fe, fluxes entering the box are (1) the PFe carried within the seawater at station 30, $W [PFe]_{30}$, where W is the water mass transport, 3.4 Sv [Lindstrom *et al.*, 1987, 1990; Butt and Lindstrom, 1994; Melet *et al.*, 2010; Cravatte *et al.*, 2011; Grenier *et al.*, 2014], and (2) PFe provided by external sources (e.g., sediments for SPTW and continental particulate matter discharged through runoff and transmitted to depth for Central Water, cf. above), $F_{input\ PFe}$. The fluxes exiting the box are (1) the PFe carried within the seawater at station 28, $W [PFe]_{28}$, and (2) the net flux from PFe to DFe, $F_{dissolution/desorption}$, resulting from exchanges between particulate and dissolved fraction (precipitation/dissolution, adsorption/desorption), and in particular, from nonreductive release of DFe from particles, as discussed in section 4.5. For dissolved Fe, entering and exiting fluxes are defined similarly.

At steady state, mass balance implies that the fluxes entering and exiting the box are equal, which leads to

$$W \cdot [PFe]_{30} + F_{input\ PFe} = W \cdot [PFe]_{28} + F_{dissolution/desorption} \quad (3)$$

$$W \cdot [DFe]_{30} + F_{input\ DFe} + F_{dissolution/desorption} = W \cdot [DFe]_{28} \quad (4)$$

As discussed in section 4.4, the particulate fraction widely predominates external inputs. Hence, we will neglect in the following $F_{input\ DFe}$. The system can be thus solved for the two remaining unknowns: $F_{input\ PFe}$ and $F_{dissolution/desorption}$.

Solving the system, the input flux of PFe into the water mass was estimated at $F_{input\ PFe} = 22\ 345 \pm 641\ T(PFe)\ yr^{-1}$ (2SD). The sediment discharge of the Northwestern slope of Papua New Guinea was estimated to be $860 \cdot 10^6\ T\ yr^{-1}$ [Milliman *et al.*, 1999]. Iron constitutes ~ 4 wt.% of the local volcanic rocks [Woodhead *et al.*, 2010] in this area, so that the continental PFe discharge to this side of Papua New Guinea would be $34 \cdot 10^6\ T(PFe)\ yr^{-1}$. Therefore, Papua New Guinea easily provides enough material to explain the observed PFe enrichments in the SPTW, as the latter represents only 0.07% of the former. The flux of DFe brought by the flux $F_{dissolution/desorption}$ was found to be $1705 \pm 5\ T\ yr^{-1}$ (i.e., 8% of the $F_{input\ PFe}$).

Considering that the water mass flows along the continental slope and that external PFe inputs occur through this sediment-seawater interface, we will normalize the external PFe fluxes estimated above to the slope/water mass contact area. The surface of the slope in contact with the water mass is assumed as a rectangle with a length equal to the distance between station 30 and station 28 (511 km) and with the thickness of the water mass (~ 100 m). This leads to a PFe flux of $21.4 \pm 0.6\ mmol(PFe)\ m^{-2}\ d^{-1}$ in the Central Water. Normalizing to the same surfaces the flux of DFe resulting from the desorption and/or dissolution of PFe leads to $1633 \pm 5\ \mu mol(DFe)\ m^{-2}\ d^{-1}$. This net $F_{dissolution/desorption}$ flux would represent the nonreductive release of DFe from particles of continental origin discharged on the margin through runoff. Previous studies of the DFe release from margin sediments were conducted in areas with reducing sediments and focused on reductive Fe dissolution. In the latter studies, the DFe flux from sediments ranges from -0.2 to $568\ \mu mol(DFe)\ m^{-2}\ d^{-1}$ [Elrod *et al.*, 2004; Moore *et al.*, 2004; Burns *et al.*, 2008; Severmann *et al.*, 2010]. The present results suggest that the flux resulting from the nonreductive release of DFe from continental margin particles could locally be three times as large as the DFe flux from reductive dissolution. On the other hand, for the other water masses flowing along Papua New Guinea, the SPTW, and the AAIW, the fluxes are found smaller, 60 ± 2 and $877 \pm 2\ \mu mol\ m^{-2}\ d^{-1}$, or 27 and 2 times less than inputs in the Central Water, respectively.

Therefore, for the top 1000 m of the water column (the depth we sampled), averaging the values found for the three water masses, the flux associated to nonreductive release of DFe would be $857 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

Contrary to reductive dissolution (which require oxygen-depleted environments to occur), nonreductive release of DFe could occur along all ocean margins, as long as erosion delivers continental particles to the shelves and slopes. If we extrapolate the above results globally (fluxes comprised between 60 and $1633 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), considering that the margin surface represents around 8% [Menard and Smith, 1966; Elrod et al., 2004] of the global ocean surface (8% of $3.6 \times 10^{14} \text{m}^2$), this nonreductive release could provide from 9 to 960 Tg(DFe) yr^{-1} into the ocean, whereas previous studies estimate that reductive dissolution could bring 1.8 to 5 Tg(DFe) yr^{-1} [Johnson et al., 1999; Beard et al., 2003a; Elrod et al., 2004; Moore and Braucher, 2008] and that the dust deposition could bring 0.1 to 1.2 Tg(DFe) yr^{-1} [Beard et al., 2003a; Elrod et al., 2004; Jickells et al., 2005; Waeles et al., 2007].

This study was carried in an area of especially intense sedimentary discharge. The above extrapolation, and particularly its upper limit, could therefore be overestimated and needs to be considered cautiously. Of course, more data from diverse areas would be required to better estimate the magnitude of the nonreductive release of DFe. However, the present data set suggests it could be significant and even maybe larger than the other DFe sources documented so far (notably dusts, DFe carried by rivers, sediment reductive dissolution, and hydrothermal activity).

4.7. Residence Time

The residence time of dissolved and particulate Fe was estimated from the amount of iron in the water mass (Q_{Fe}) divided by the sum of entering fluxes or the sum of outgoing fluxes (both being equal at steady state):

$$\tau_{\text{Fe}} = \frac{Q_{\text{Fe}}}{\sum_{\text{entering } \triangleright \text{ Flux}} \quad (5)$$

The reservoir considered here is the water column from station 30 to station 28 (511 km length), 5 km wide (the mean width of the shelf [Slemons et al., 2010, Kineke et al., 2000]) and 900 m thick. The residence time is 0.68 ± 0.03 days for PFe and 1.11 ± 0.03 days for DFe. In the global ocean, the residence time of DFe ranges from 15 to 200 years [Turner and Hunter, 2001; Boyd and Ellwood, 2010]. Specifically, it has been computed to range from 70 to 200 years in the North Pacific [Bruland et al., 1994; Johnson et al., 1997] and from 5 to 200 years in other area of ocean [Landing and Westerlund, 1988; Bergquist and Boyle, 2006a, 2006b; Boyd and Ellwood, 2010]. In the Central Water, the DFe residence time was very much shorter. Few studies estimated the residence time of particulate iron. In Subantarctic waters, Southeast of New Zealand, the residence time of PFe was estimated to be 100 days [Frew et al., 2006]. Here, it was 2 orders of magnitude shorter. The difference between the DFe and PFe residence times found here compared to literature values is due to the immediate vicinity of Fe external inputs and to the strong dynamic of the area, leading to a rapid input and output of DFe and PFe from the water masses.

5. Conclusion

The Fe isotopic composition of potential iron sources to the western equatorial Pacific Ocean has been documented. Aerosols present signatures from $\delta^{56}\text{Fe} = 0.27$ to $0.38 \pm 0.08\text{‰}$. In contrast to previous reports focused on continental aerosols [Beard et al., 2003a], these values are heavier than the crust ($0.07 \pm 0.02\text{‰}$) [Poitrasson, 2006]. This heavy range likely reflects transformations that aerosols undergo during their transport after their site of origin, such as photochemical reactions and leaching. Sediment samples present a signature undistinguishable within uncertainties from that of crust, i.e., $\delta^{56}\text{Fe} = 0.14 \pm 0.07\text{‰}$, albeit slightly heavier. The Sepik river water and coastal seawater reflecting the influence of runoff at the base of the Rabaul volcano also had $\delta^{56}\text{Fe}$ values similar to that of crust, $0.06 \pm 0.05\text{‰}$ (2SD, $n = 4$) and $0.07 \pm 0.03\text{‰}$ (2SD, $n = 2$), respectively. Thus, in the Bismarck Sea, the Fe isotopic compositions do not allow distinguishing sedimentary sources from the riverine inputs. This is not surprising since the particulate Fe found in the sediments mostly originates from erosion of Papua New Guinea, and transportation to the shelf and slope, through runoff [Wu et al., 2013]. The aerosols signature is clearly distinct from the other sources.

The significant regional variation of PFe and DFe isotopic signature in seawater, from $\delta^{56}\text{Fe} = -0.49$ to $0.34 \pm 0.07\text{‰}$ and from -0.03 to $0.53 \pm 0.07\text{‰}$, respectively, supports the growing interest in iron isotopes for studying oceanic biogeochemical cycles [Lacan et al., 2008, 2010; John and Adkins, 2010, 2012; Radic et al.,

2011]. In this work, Fe isotopes have allowed to distinguish different Fe sources. In most places, they suggest that particulate Fe enrichments (which widely dominate dissolved Fe enrichments) result from continental erosion, either through direct river inputs and subsequent particle transport across shelves and slopes or via lithogenic sediment remobilization. The fact that DFe is released along Papua New Guinea from continental particles delivered to the shelf and slope through runoff seems a robust conclusion, as it has been suggested in several previous studies [Lacan and Jeandel, 2001; Mackey et al., 2002; Slemons et al., 2010]. An aerosol contribution is suspected in the surface waters of the Vitiaz Strait. A sharp isotope minimum at 200 m depth along New Ireland suggests enrichment due to hydrothermal sources.

In all our samples except two surface samples potentially influenced by biological processes, a systematic positive difference was measured between $\delta^{56}\text{PFe}$ and $\delta^{56}\text{DFe}$ ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = +0.27 \pm 0.25\%$, 2SD, $n = 11$). This and the wide predominance of PFe relative to DFe suggest (i) the occurrence of permanent exchange between dissolved and particulate Fe, associated to an equilibrium isotopic fractionation, and (ii) that these exchanges result in a net nonreductive release of DFe from PFe. Because dissolved $\delta^{56}\text{Fe}$ is heavier than particulate $\delta^{56}\text{Fe}$, a net reduction during dissolution is unlikely. When Radic et al. [2011] introduced this concept, they named it “nonreductive dissolution”. This term was later used by Homoky et al. [2013] about pore waters in South Africa. We argue here that the exact process responsible for the release of DFe is not constrained, as it could be dissolution but also desorption. Thus, we suggest that the formulation “nonreductive release of DFe” is more appropriate. We suggest that such exchanges could be the same as those proposed to describe the cycles of other particle reactive elements, Th, Pa, REE, Nd isotopes, and Cu.

Based on a simple box model, the nonreductive release would bring from 60 to 1633 $\mu\text{mol}(\text{DFe}) \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Extrapolating such values to the margin area of the global ocean would lead to a flux from 9 to 960 Tg(DFe) yr^{-1} . Compared to Fe reductive dissolution, observed in oxygen depleted areas, estimated on the global scale from 1.8 to 5 Tg(DFe) yr^{-1} [Elrod et al., 2004; Moore and Braucher, 2008] and to dust dissolution estimated from 0.1 to 1.2 Tg DFe yr^{-1} [Jickells et al., 2005; Waeles et al., 2007], the nonreductive release of DFe from erosion-born PFe could constitute a significant source of dissolved Fe on the global scale. This would significantly reduce its mean oceanic residence time and increase its global oceanic sink (assuming steady state). Such process may involve other elements. The release of dissolved species from lithogenic particles delivered to the ocean through runoff has been observed or suggested for a growing number of elements, Nd, Sr, Si, Ca, etc. [Tachikawa et al., 2003; Jeandel et al., 2011; Jones et al., 2012]. Understanding the underlying processes is a major and important challenge for improving our understanding of global oceanic biogeochemical cycles.

Acknowledgments

L. Shank is thanked for providing the aerosol samples. O. Yigiterhan, S. Bonnet, C. Venchiarutti, and J. Resing are thanked for their help with the seawater sampling. J. Chmeleff, F. Candaudap, and A. Lanzaova are thanked for their support with the ICP-MS. The captain and the crew of the R/V *Kilo Moana* and especially marine technicians G. Foreman and D. Fitzgerald are greatly acknowledged. We thank L. Beaufort and K. Tachikawa for giving us samples of Sepik River and sediments. The CNRS (French National Center for Scientific Research) and the University of Toulouse are thanked for supporting this study.

References

- Ardelan, M. V., O. Holm-Hansen, C. D. Hewes, C. S. Reiss, N. S. Silva, H. Dulaiova, E. Steinnes, and E. Sakshaug (2010), Natural iron enrichment around the Antarctic Peninsula in the Southern Ocean, *Biogeosciences*, 7(1), 11–25.
- Auzende, J.-M., et al. (1996), Activité tectonique, magmatique et hydrothermale dans le bassin de Manus (SW Pacifique, Papouasie-Nouvelle Guinée): Campagne MANUSFLUX du Shinkai-6500, *C.R. Acad. Sci., Ser. II: Terre Planetes*, 323, 501–508.
- Auzende, J.-M., et al. (2000), The eastern and western tips of Manus Basin (Papua, New Guinea) explored by submersible, MANAUTE cruise, *C.R. Acad. Sci., Ser. II, Earth Planet. Sci.*, 331(2), 119–126.
- Beard, B. L., and C. M. Johnson (2004), Fe isotope variations in the modern and ancient Earth and other planetary bodies, *Rev. Mineral. Geochem.*, 55(1), 319–357.
- Beard, B. L., C. M. Johnson, J. L. Skulan, K. H. Nealson, L. Cox, and H. Sun (2003a), Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe, *Chem. Geol.*, 195(1), 87–117.
- Beard, B. L., C. M. Johnson, K. L. Von Damm, and R. L. Poulson (2003b), Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans, *Geology*, 31(7), 629–632.
- Behrenfeld, M., A. Bale, Z. Kolber, J. Aiken, and P. Falkowski (1996), Confirmation of iron limitation of phytoplankton photosynthesis in the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, 383(6600), 508–511.
- Bennett, S. A., O. Rouxel, K. Schmidt, D. Garbe-Schönberg, P. J. Statham, and C. R. German (2009), Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5°S Mid-Atlantic Ridge, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(19), 5619–5634.
- Berelson, W. M. (2001), Particle settling rates increase with depth in the ocean, *Deep Sea Res., Part II*, 49(1–3), 237–251, doi:10.1016/S0967-0645(01)00102-3.
- Bergquist, B. A., and E. A. Boyle (2006b), Dissolved iron in the tropical and subtropical Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 20, GB1015, doi:10.1029/2005GB002505.
- Bergquist, B., and E. Boyle (2006a), Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 248(1–2), 54–68.
- Blain, S., S. Bonnet, and C. Guieu (2008), Dissolved iron distribution in the tropical and sub tropical South Eastern Pacific, *Biogeosciences*, 5(1), 269–280.
- Both, R., K. Crook, B. Taylor, S. Brogan, B. Chappell, E. Frankel, L. Liu, J. Sinton, and D. Tiffin (1986), Hydrothermal chimneys and associated fauna in the Manus Back-Arc Basin, Papua New Guinea, *Eos Trans. AGU*, 67(21), 489–490, doi:10.1029/EO067i021p00489.

- Boyd, P. W., and M. J. Ellwood (2010), The biogeochemical cycle of iron in the ocean, *Nat. Geosci.*, 3(10), 675–682.
- Boyd, P. W., et al. (2007), Mesoscale iron enrichment experiments 1993–2005: Synthesis and future directions, *Science*, 315(5812), 612–617.
- Boyle, E., and W. Jenkins (2008), Hydrothermal iron in the deep western South Pacific, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(12), A107–A107.
- Brundland, K. W., K. J. Orians, and J. P. Cowen (1994), Reactive trace metals in the stratified central North Pacific, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(15), 3171–3182.
- Brunskill, G. J. (2004), New Guinea and its coastal seas, a testable model of wet tropical coastal processes: An introduction to Project TROPICS, *Cont. Shelf Res.*, 24(19), 2273–2295, doi:10.1016/j.csr.2004.08.001.
- Burns, K. A., G. Brunskill, D. Brinkman, and I. Zagorskis (2008), Organic carbon and nutrient fluxes to the coastal zone from the Sepik River outflow, *Cont. Shelf Res.*, 28(2), 283–301.
- Butt, J., and E. Lindstrom (1994), Currents off the east coast of New Ireland, Papua New Guinea, and their relevance to regional undercurrents in the western equatorial Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 99(C6), 12,503–12,514, doi:10.1029/94JC00399.
- Chen, J.-B., V. Busigny, J. Gaillardet, P. Louvat, and Y.-N. Wang (2014), Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 128, 128–143.
- Coale, K., S. Fitzwater, R. Gordon, K. Johnson, and R. Barber (1996), Control of community growth and export production by upwelled iron in the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, 379(6566), 621–624.
- Conway, T., and S. G. John (2014), Quantification of sources of dissolved iron to the North Atlantic Ocean, *Nature*, 511, 212–215.
- Conway, T. M., A. D. Rosenberg, J. F. Adkins, and S. G. John (2013), A new method for precise determination of iron, zinc and cadmium stable isotope ratios in seawater by double-spike mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 793, 44–52.
- Craddock, P. R., J. M. Warren, and N. Dauphas (2013), Abyssal peridotites reveal the near-chondritic Fe isotopic composition of the Earth, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 365, 63–76, doi:10.1016/j.epsl.2013.01.011.
- Cravatte, S., A. Ganachaud, Q.-P. Duong, W. S. Kessler, G. Eldin, and P. Dutrieux (2011), Observed circulation in the Solomon Sea from SADCP data, *Prog. Oceanogr.*, 88(1–4), 116–130.
- De Baar, H. J., and J. de Jong (2001), Distributions, sources and sinks of iron in seawater, *IUPAC Ser. Anal. Phys. Chem. Environ. Syst.*, 7, 123–254.
- De Jong, J., V. Schoemann, J.-L. Tison, S. Becquevort, F. Masson, D. Lannuzel, J. Petit, L. Chou, D. Weis, and N. Mattielli (2007), Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), *Anal. Chim. Acta*, 589(1), 105–119.
- dos Santos Pinheiro, G. M., F. Poitrasson, F. Sondag, L. C. Vieira, and M. M. Pimentel (2013), Iron isotope composition of the suspended matter along depth and lateral profiles in the Amazon River and its tributaries, *J. South Am. Earth Sci.*, 44, 35–44.
- Duce, R. A., and N. W. Tindale (1991), Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean, *Limnol. Oceanogr.*, 36, 8.
- Dupre, B., J. Gaillardet, D. Rousseau, and C. J. Allegre (1996), Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(8), 1301–1321, doi:10.1016/0016-7037(96)00043-9.
- Elrod, V. A., W. M. Berelson, K. H. Coale, and K. S. Johnson (2004), The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L12307, doi:10.1029/2004GL020216.
- Escoubé, R., O. Rouxel, E. Sholkovitz, and O. Donard (2009), Iron isotope systematics in estuaries: The case of North River, Massachusetts (USA), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(14), 4045–4059.
- Fantle, M. S., and D. J. DePaolo (2004), Iron isotopic fractionation during continental weathering, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 228(3–4), 547–562.
- Fine, R., R. Lukas, F. Bingham, M. Warner, and R. Gammon (1994), The Western Equatorial Pacific—A water mass crossroads, *J. Geophys. Res.*, 99(C12), 25,063–25,080, doi:10.1029/94JC02277.
- Flament, P., N. Mattielli, L. Aimo, M. Choel, K. Deboudt, J. de Jong, J. Rimetz-Planchon, and D. Weis (2008), Iron isotopic fractionation in industrial emissions and urban aerosols, *Chemosphere*, 73(11), 1793–1798.
- Frew, R. D., D. A. Hutchins, S. Nodder, S. Sanudo-Wilhelmy, A. Tovar-Sanchez, K. Leblanc, C. E. Hare, and P. W. Boyd (2006), Particulate iron dynamics during FeCycle in subantarctic waters southeast of New Zealand, *Global Biogeochem. Cycles*, 20, GB1593, doi:10.1029/2005GB002558.
- Gaillardet, J., B. Dupre, C. J. Allegre, and P. Negrel (1997), Chemical and physical denudation in the Amazon River basin, *Chem. Geol.*, 142(3–4), 141–173, doi:10.1016/S0009-2541(97)00074-0.
- Gordon, R. M., K. H. Coale, and K. S. Johnson (1997), Iron distributions in the equatorial Pacific: Implications for new production, *Limnol. Oceanogr.*, 42(3), 419–431.
- Grenier, M., S. Cravatte, B. Blanke, C. Menkes, A. Koch-Larrouy, F. Durand, A. Melet, and C. Jeandel (2011), From the western boundary currents to the Pacific Equatorial Undercurrent: Modeled pathways and water mass evolutions, *J. Geophys. Res.*, 116, C12044, doi:10.1029/2011JC007477.
- Grenier, M., C. Jeandel, F. Lacan, D. Vance, C. Venchiarutti, A. Cros, and S. Cravatte (2013), From the subtropics to the central equatorial Pacific Ocean: Neodymium isotopic composition and rare earth element concentration variations, *J. Geophys. Res. Oceans*, 118, 592–618, doi:10.1029/2012JC008239.
- Grenier, M., C. Jeandel, and S. Cravatte (2014), From the subtropics to the equator in the Southwest Pacific: Continental material fluxes quantified using neodymium data along modeled thermocline water pathways, *J. Geophys. Res. Oceans*, 119, 3948–3966, doi:10.1002/2013JC009670.
- Homoky, W. B., S. Severmann, R. A. Mills, P. J. Statham, and G. R. Fones (2009), Pore-fluid Fe isotopes reflect the extent of benthic Fe redox recycling: Evidence from continental shelf and deep-sea sediments, *Geology*, 37(8), 751–754.
- Homoky, W. B., S. G. John, T. M. Conway, and R. A. Mills (2013), Distinct iron isotopic signatures and supply from marine sediment dissolution, *Nat. Commun.*, 4, 2143, doi:10.1038/ncomms3143.
- Ingri, J., D. Malinovsky, I. Rodushkin, D. C. Baxter, A. Widerlund, P. Andersson, Ö. Gustafsson, W. Forsling, and B. Öhlander (2006), Iron isotope fractionation in river colloidal matter, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 245(3–4), 792–798.
- Jeandel, C., B. Peucker-Ehrenbrink, M. T. Jones, C. R. Pearce, E. H. Oelkers, Y. Godderis, F. Lacan, O. Aumont, and T. Arsouze (2011), Ocean margins: The missing term in oceanic element budgets?, *Eos Trans. AGU*, 92(26), 217–218, doi:10.1029/2011EO260001.
- Jickells, T. D., et al. (2005), Global iron connections between desert dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate, *Science*, 308(5718), 67–71.
- John, S. G., and J. Adkins (2012), The vertical distribution of iron stable isotopes in the North Atlantic near Bermuda, *Global Biogeochem. Cycles*, 26, GB2034, doi:10.1029/2011GB004043.
- John, S. G., J. Mendez, J. Moffett, and J. Adkins (2012), The flux of iron and iron isotopes from San Pedro Basin sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 93, 14–29.
- John, S., and J. Adkins (2010), Analysis of dissolved iron isotopes in seawater, *Mar. Chem.*, 119(1–4), 65–76.

- Johnson, G. C., and M. J. McPhaden (1999), Interior pycnocline flow from the subtropical to the equatorial Pacific Ocean, *J. Phys. Oceanogr.*, *29*(12), 3073–3089.
- Johnson, G. C., B. M. Sloyan, W. S. Kessler, and K. E. McTaggart (2002), Direct measurements of upper ocean currents and water properties across the tropical Pacific during the 1990s, *Prog. Oceanogr.*, *52*(1), 31–61, doi:10.1016/S0079-6611(02)00021-6.
- Johnson, K., R. Gordon, and K. Coale (1997), What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?, *Mar. Chem.*, *57*(3–4), 137–161.
- Johnson, K., F. Chavez, and G. Friederich (1999), Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton RID F-9742-2011, *Nature*, *398*(6729), 697–700.
- Jones, M. T., C. R. Pearce, C. Jeandel, S. R. Gislason, E. S. Eiriksdottir, V. Mavromatis, and E. H. Oelkers (2012), Riverine particulate material dissolution as a significant flux of strontium to the oceans, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *355–356*, 51–59, doi:10.1016/j.epsl.2012.08.040.
- Kashino, Y., M. Aoyama, T. Kawano, N. Hendiarti, Syaefudin, Y. Anantasena, K. Muneyama, and H. Watanabe (1996), The water masses between Mindanao and New Guinea, *J. Geophys. Res.*, *101*(C5), 12,391–12,400, doi:10.1029/95JC03797.
- Kineke, G., K. Woolfe, S. Kuehl, J. Milliman, T. Dellapenna, and R. Purdon (2000), Sediment export from the Sepik River, Papua New Guinea: Evidence for a divergent sediment plume, *Cont. Shelf Res.*, *20*(16), 2239–2266.
- Kuehl, S. A. (2004), Nature of sediment dispersal off the Sepik River, Papua New Guinea: Preliminary sediment budget and implications for margin processes, *Cont. Shelf Res.*, *24*(19), 2417, doi:10.1016/j.csr.2004.07.016.
- Lacan, F., and C. Jeandel (2001), Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *186*(3–4), 497–512.
- Lacan, F., and C. Jeandel (2005), Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *232*(3–4), 245–257, doi:10.1016/j.epsl.2005.01.004.
- Lacan, F., A. Radic, C. Jeandel, F. Poitrasson, G. Sarthou, C. Pradoux, and R. Freyrier (2008), Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean, *Geophys. Res. Lett.*, *35*, L24601, doi:10.1029/2008GL035736.
- Lacan, F., A. Radic, M. Labatut, C. Jeandel, F. Poitrasson, G. Sarthou, C. Pradoux, J. Chmieleff, and R. Freyrier (2010), High-precision determination of the isotopic composition of dissolved iron in iron depleted seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS, *Anal. Chem.*, *82*(17), 7103–7111.
- Landing, W. M., and S. Westerlund (1988), The solution chemistry of iron(II) in Framvaren Fjord, *Mar. Chem.*, *23*(3–4), 329–343.
- Lindstrom, E., R. Lukas, R. Fine, E. Firing, S. Godfrey, G. Meyers, and M. Tsuchiya (1987), The Western Equatorial Pacific Ocean circulation study, *Nature*, *330*(6148), 533–537, doi:10.1038/330533a0.
- Lindstrom, E., J. Butt, R. Lukas, and S. Godfrey (1990), The Flow through Vitiaz Strait and St. George's Channel, Papua New Guinea, in *The Physical Oceanography of Sea Straits*, edited by L. J. Pratt, pp. 171–189, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Little, S. H., D. Vance, M. Siddall, and E. Gasson (2013), A modeling assessment of the role of reversible scavenging in controlling oceanic dissolved Cu and Zn distributions, *Global Biogeochem. Cycles*, *27*, 780–791, doi:10.1002/gbc.20073.
- Lohan, M., A. Aguilar-Islas, R. Franks, and K. Bruland (2005), Determination of iron and copper in seawater at pH 1.7 with a new commercially available chelating resin, NTA Superflow, *Anal. Chim. Acta*, *530*(1), 121–129.
- Lukas, R., and E. Firing (1984), The geostrophic balance of the Pacific Equatorial Undercurrent, *Deep Sea Res. Part A*, *31*(1), 61–66.
- Luo, C., N. Mahowald, T. Bond, P. Y. Chuang, P. Artaxo, R. Siefert, Y. Chen, and J. Schauer (2008), Combustion iron distribution and deposition, *Global Biogeochem. Cycles*, *22*, GB1012, doi:10.1029/2007GB002964.
- Mackey, D. J., J. E. O'Sullivan, and R. J. Watson (2002), Iron in the western Pacific: A riverine or hydrothermal source for iron in the Equatorial Undercurrent?, *Deep Sea Res., Part I*, *49*(5), 877–893.
- Majestic, B. J., A. D. Anbar, and P. Herckes (2009a), Elemental and iron isotopic composition of aerosols collected in a parking structure, *Sci. Total Environ.*, *407*(18), 5104–5109.
- Majestic, B. J., A. D. Anbar, and P. Herckes (2009b), Stable isotopes as a tool to apportion atmospheric iron, *Environ. Sci. Technol.*, *43*(12), 4327–4333.
- Martin, J. H. (1990), Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis, *Paleoceanography*, *5*(1), 1–13, doi:10.1029/PA005i001p00001.
- Martin, J. H., R. M. Gordon, S. Fitzwater, and W. W. Broenkow (1989), Vertex: Phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska, *Deep Sea Res. Part A*, *36*(5), 649–680.
- Melet, A., L. Gourdeau, W. S. Kessler, J. Verron, and J.-M. Molines (2010), Thermocline circulation in the Solomon Sea: A modeling study, *J. Phys. Oceanogr.*, *40*(6), 1302–1319, doi:10.1175/2009JPO4264.1.
- Menard, H. W., and S. M. Smith (1966), Hypsometry of ocean basin provinces, *J. Geophys. Res.*, *71*(18), 4305–4325, doi:10.1029/JZ071i018p04305.
- Milliman, J. D., K. L. Farnsworth, and C. S. Albertin (1999), Flux and fate of fluvial sediments leaving large islands in the East Indies, *J. Sea Res.*, *41*(1–2), 97–107.
- Moore, J., and O. Braucher (2008), Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean, *Biogeosciences*, *5*(3), 631–656.
- Moore, J. K., S. C. Doney, and K. Lindsay (2004), Upper ocean ecosystem dynamics and iron cycling in a global three-dimensional model, *Global Biogeochem. Cycles*, *18*, GB4028, doi:10.1029/2004GB002220.
- Murray, J. W., L. Balistrieri, B. Paul, B. Nelson, J. Laydbak, and G. J. Brunskill (2010), *56Fe in Surface Sediments From the Northeast Margin of Papua New Guinea as a Tracer for the Origin of Iron to the EUC*, Ocean Science Meeting, Portland.
- Nozaki, Y., and D. S. Alibo (2003), Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *205*(3–4), 155–172, doi:10.1016/S0012-821X(02)01027-0.
- Obata, H., K. Shitashima, K. Isshik, and E. Nakayama (2008), Iron, manganese and aluminum in upper waters of the western South Pacific ocean and its adjacent seas, *J. Oceanogr.*, *64*(2), 233–245.
- Pickard, G. L., and W. J. Emery (1990), *Descriptive Physical Oceanography: An Introduction*, Elsevier, Boston, Mass.
- Poitrasson, F. (2006), On the iron isotope homogeneity level of the continental crust, *Chem. Geol.*, *235*(1–2), 195–200.
- Poitrasson, F., and R. Freyrier (2005), Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS, *Chem. Geol.*, *222*(1–2), 132–147.
- Poitrasson, F., J. Viers, F. Martin, and J.-J. Braun (2008), Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: Implications for the global Fe geochemical cycle, *Chem. Geol.*, *253*(1–2), 54–63, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.04.011.
- Poitrasson, F., et al. (2014), Iron isotope composition of the bulk waters and sediments from the Amazon River Basin, *Chem. Geol.*, *377*, 1–11, doi:10.1016/j.chemgeo.2014.03.019.
- Qu, T., and E. J. Lindstrom (2002), A climatological interpretation of the circulation in the Western South Pacific*, *J. Phys. Oceanogr.*, *32*(9), 2492–2508.
- Qu, T., S. Gao, I. Fukumori, R. A. Fine, and E. J. Lindstrom (2009), Origin and pathway of Equatorial 13°C Water in the Pacific identified by a simulated passive tracer and its adjoint, *J. Phys. Oceanogr.*, *39*(8), 1836–1853.

- Radic, A., F. Lacan, and J. W. Murray (2011), Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *306*(1–2), 1–10.
- Rouxel, O., W. Shanks, W. Bach, and K. Edwards (2008a), Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific rise 9–10 degrees N, *Chem. Geol.*, *252*(3–4), 214–227.
- Rouxel, O., E. Sholkovitz, M. Charette, and K. Edwards (2008b), Iron isotope fractionation in subterranean estuaries, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *72*(14), 3413–3430, doi:10.1016/j.gca.2008.05.001.
- Rowe, G. D., E. Firing, and G. C. Johnson (2000), Pacific Equatorial subsurface countercurrent velocity, transport, and potential vorticity, *J. Phys. Oceanogr.*, *30*(6), 1172–1187.
- Ryan, J. P., I. Ueki, Y. Chao, H. Zhang, P. S. Polito, and F. P. Chavez (2006), Western Pacific modulation of large phytoplankton blooms in the central and eastern equatorial Pacific, *J. Geophys. Res.*, *111*, G02013, doi:10.1029/2005JG000084.
- Sedwick, P. N., E. R. Sholkovitz, and T. M. Church (2007), Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *8*, Q10Q06, doi:10.1029/2007GC001586.
- Severmann, S., C. M. Johnson, B. L. Beard, C. R. German, H. N. Edmonds, H. Chiba, and D. R. H. Green (2004), The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14'N, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *225*(1–2), 63–76.
- Severmann, S., C. Johnson, B. Beard, and J. McManus (2006), The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *70*(8), 2006–2022.
- Severmann, S., J. McManus, W. Berelson, and D. Hammond (2010), The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *74*(14), 3984–4004.
- Shank, L. M., and A. M. Johansen (2008), *Atmospheric Trace Metal and Labile Iron Deposition Fluxes to the Equatorial Pacific During EUCFe2006*, Ocean Sciences Meeting, Orlando.
- Sharma, M., M. Polizzotto, and A. Anbar (2001), Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *194*(1–2), 39–51.
- Sholkovitz, E. R., H. Elderfield, R. Szymczak, and K. Casey (1999), Island weathering: River sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean, *Mar. Chem.*, *68*(1–2), 39–57.
- Slemons, L., T. Gorgues, O. Aumont, C. Menkes, and J. W. Murray (2009), Biogeochemical impact of a model western iron source in the Pacific Equatorial Undercurrent, *Deep Sea Res., Part I*, *56*(12), 2115–2128.
- Slemons, L., B. Paul, J. Resing, and J. W. Murray (2012), Particulate iron, aluminum, and manganese in the Pacific equatorial undercurrent and low latitude western boundary current sources, *Mar. Chem.*, *142–144*, 54–67.
- Slemons, L. O., J. W. Murray, J. Resing, B. Paul, and P. Dutrieux (2010), Western Pacific coastal sources of iron, manganese, and aluminum to the Equatorial Undercurrent, *Global Biogeochem. Cycles*, *24*, GB3024, doi:10.1029/2009GB003693.
- Smith, K. L., B. H. Robison, J. J. Helly, R. S. Kaufmann, H. A. Ruhl, T. J. Shaw, B. S. Twining, and M. Vernet (2007), Free-drifting icebergs: Hot spots of chemical and biological enrichment in the Weddell Sea, *Science*, *317*(5837), 478–482.
- Sokolov, S., and S. R. Rintoul (2007), On the relationship between fronts of the Antarctic Circumpolar Current and surface chlorophyll concentrations in the Southern Ocean, *J. Geophys. Res.*, *112*, C07030, doi:10.1029/2006JC004072.
- Staubwasser, M., F. von Blanckenburg, and R. Schoenberg (2006), Iron isotopes in the early marine diagenetic iron cycle, *Geology*, *34*(8), 629–632.
- Staubwasser, M., R. Schoenberg, F. von Blanckenburg, S. Krueger, and C. Pohl (2013), Isotope fractionation between dissolved and suspended particulate Fe in the oxic and anoxic water column of the Baltic Sea, *Biogeosciences*, *10*(1), 233–245.
- Stemmann, L., G. A. Jackson, and D. Janson (2004), A vertical model of particle size distributions and fluxes in the midwater column that includes biological and physical processes - Part I: Model formulation, *Deep Sea Res., Part I*, *51*(7), 865–884, doi:10.1016/j.dsr.2004.03.001.
- Strelow, F. W. E. (1980), Quantitative separation of gallium from zinc, copper, indium, iron(III) and other elements by cation-exchange chromatography in hydrobromic acid-acetone medium, *Talanta*, *27*(3), 231–236.
- Tachikawa, K., V. Athias, and C. Jeandel (2003), Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications, *J. Geophys. Res.*, *108*(C8), 3254, doi:10.1029/1999JC000285.
- Tachikawa, K., O. Cartapanis, L. Vidal, L. Beaufort, T. Barlyaeva, and E. Bard (2011), The precession phase of hydrological variability in the Western Pacific Warm Pool during the past 400 ka, *Quat. Sci. Rev.*, *30*(25–26), 3716–3727.
- Tagliabue, A., L. Bopp, O. Aumont, and K. Arrigo (2009), Influence of light and temperature on the marine iron cycle: From theoretical to global modeling, *Global Biogeochem. Cycles*, *23*, GB2017, doi:10.1029/2008GB003214.
- Tagliabue, A., et al. (2010), Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory, *Nat. Geosci.*, *3*(4), 252–256.
- Talley, L. D. (1993), Distribution and Formation of North Pacific Intermediate Water, *J. Phys. Oceanogr.*, *23*(3), 517–537.
- Teng, F.-Z., N. Dauphas, S. Huang, and B. Marty (2013), Iron isotopic systematics of oceanic basalts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *107*, 12–26, doi:10.1016/j.gca.2012.12.027.
- Tomczak, M., and J. S. Godfrey (2003), *Regional Oceanography: An Introduction*, Elsevier Sci., Oxford.
- Tomczak, M., and D. Hao (1989), Water masses in the thermocline of the Coral Sea, *Deep Sea Res. Part A*, *36*(10), 1503–1514.
- Tsuchiya, M. (1981), The origin of the Pacific Equatorial 13 °C Water, *J. Phys. Oceanogr.*, *11*, 794–812.
- Tsuchiya, M., and L. D. Talley (1998), A Pacific hydrographic section at 88°W: Water-property distribution, *J. Geophys. Res.*, *103*(C6), 12,899–12,918, doi:10.1029/97JC03415.
- Tsuchiya, M., R. Lukas, and R. Fine (1989), Source waters of the Pacific equatorial undercurrent, *Prog. Oceanogr.*, *23*, 101–147.
- Turner, D. R., and K. A. Hunter (2001), *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*, John Wiley, Chichester, U. K.
- Urey, H. C. (1947), The thermodynamic properties of isotopic substances, *J. Chem. Soc.*, *0*, 562–581, doi:10.1039/JR9470000562.
- Ussher, S., E. Achterberg, and P. Worsfold (2004), Marine biogeochemistry of iron, *Environ. Chem.*, *1*(2), 67–80.
- Waeles, M., A. Baker, T. Jickells, and J. Hoogewerff (2007), Global dust teleconnections: Aerosol iron solubility and stable isotope composition, *Environ. Chem.*, *4*(4), 233–237.
- Walsh, J., and C. Nittrouer (2003), Contrasting styles of off-shelf sediment accumulation in New Guinea, *Mar. Geol.*, *196*(3–4), 105–125, doi:10.1016/S0025-3227(03)00069-0.
- Windom, H. L., W. S. Moore, L. F. H. Niencheski, and R. A. Jahnke (2006), Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, *102*(3–4), 252–266.
- Woodhead, J., J. Hergt, M. Sandiford, and W. Johnson (2010), The big crunch: Physical and chemical expressions of arc/continent collision in the Western Bismarck arc, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *190*(1–2), 11–24.
- Wu, J., Z. Liu, and C. Zhou (2013), Provenance and supply of Fe-enriched terrigenous sediments in the western equatorial Pacific and their relation to precipitation variations during the late Quaternary, *Global Planet. Change*, *108*, 56–71.

- Wu, J. F., and E. Boyle (2002), Iron in the Sargasso Sea: Implications for the processes controlling dissolved Fe distribution in the ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, *16*(4), 1086, doi:10.1029/2001GB001453.
- Wyrski, K., and B. Kilonsky (1984), Mean water and current structure during the Hawaii-to-Tahiti shuttle experiment, *J. Phys. Oceanogr.*, *14*, 242–254.
- You, Y. (2003), The pathway and circulation of North Pacific Intermediate Water, *Geophys. Res. Lett.*, *30*(24), 2291, doi:10.1029/2003GL018561.

I.3. Les flux de fer le long de la Papouasie Nouvelle-Guinée – Modèle en boîte utilisant les isotopes

Dans cette section on essaie de contraindre les échanges entre la phase dissoute et la phase particulaire du fer. Pour cela les compositions isotopiques du fer ont été introduites dans le modèle en boîte schématisé dans la Figure I-I, où chacun des flux impliqués dans la distribution des concentrations et des compositions isotopique du fer a été estimé.

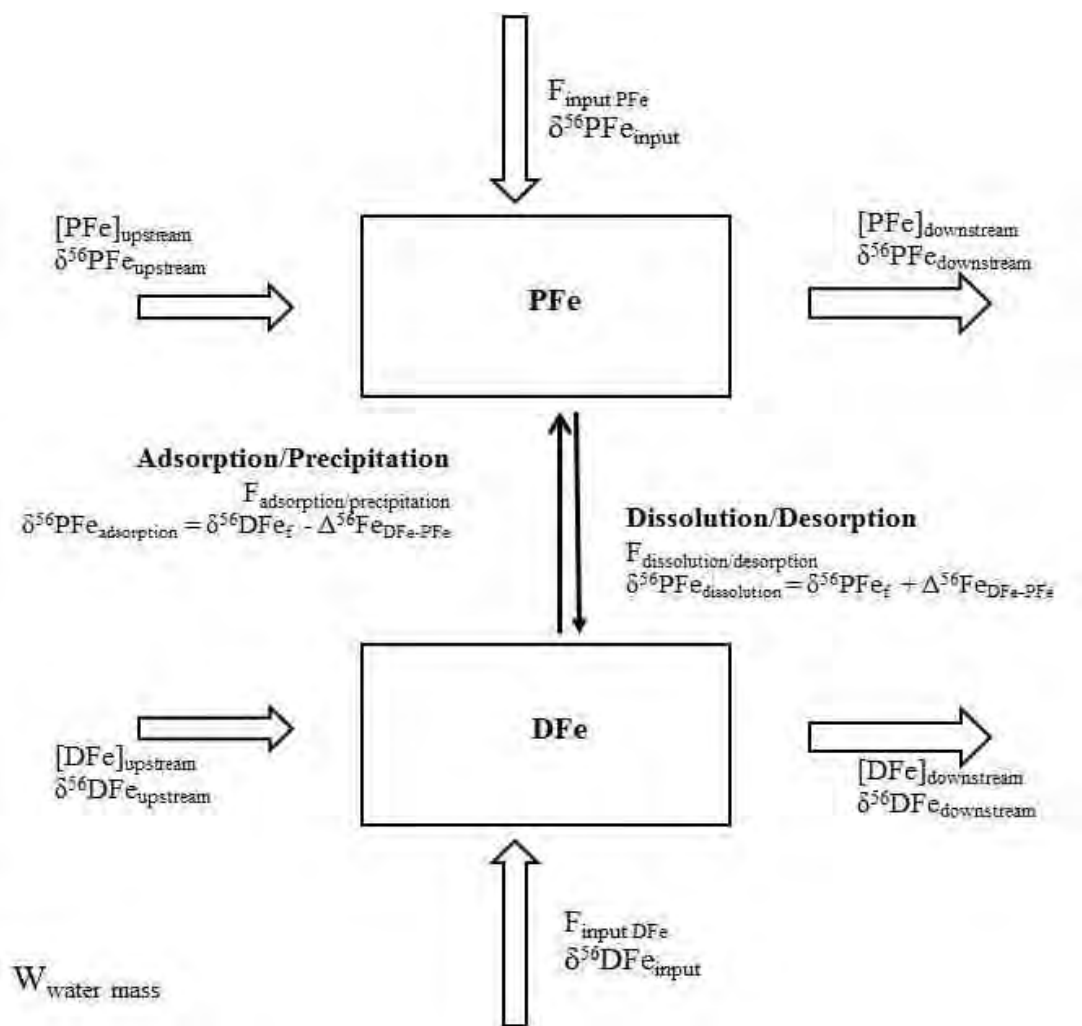


Figure I-I. Modèle en boîte à l'état stationnaire pour l'estimation des flux de fer dissous (DFe) et particulaire (PFe) dans la SPTW et dans la CW, entre le détroit de Vitiaz (station 30 dite « upstream » pour « en amont ») et la station 28 dite « downstream » pour « en aval », le long de la Papouasie Nouvelle Guinée. [PFe] et [DFe] sont les concentrations de DFe et PFe, $\delta^{56}PFe$ and $\delta^{56}DFe$ sont les compositions isotopiques de DFe et PFe. F_{input} est le flux externe de PFe et de DFe entrant dans la masse d'eau, $\Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}$ est le fractionnement induit par les échanges entre DFe et PFe (voir texte), $W_{water\ mass}$ est le transport de la masse d'eau (voir texte). Pour la SPTW, $[PFe]_{upstream} = 3.72\ nM$; $\delta^{56}PFe_{upstream} = 0.17 \pm 0.07\text{‰}$; $[PFe]_{downstream} = 6.91\ nM$; $\delta^{56}PFe_{downstream} = 0.29 \pm 0.07\text{‰}$; $[DFe]_{upstream} = 0.65\ nM$; $\delta^{56}DFe_{upstream} = 0.41 \pm 0.07\text{‰}$; $[DFe]_{downstream} = 0.67\ nM$; $\delta^{56}DFe_{downstream} = 0.43 \pm 0.07\text{‰}$; and $W = 2\ Sv$ ($1\ Sv = 10^6\ m^3/s$). For the Central Water $[PFe]_{upstream} = 3.90\ nM$; $\delta^{56}PFe_{upstream} = 0.20 \pm 0.07\text{‰}$; $[PFe]_{downstream} = 7.34\ nM$; $\delta^{56}PFe_{downstream} = 0.04 \pm 0.07\text{‰}$; $[DFe]_{upstream} = 0.48\ nM$; $\delta^{56}DFe_{upstream} = 0.31 \pm 0.07\text{‰}$; $[DFe]_{downstream} = 0.77\ nM$; $\delta^{56}DFe_{downstream} = 0.29 \pm 0.07\text{‰}$; and $W = 3.4\ Sv$.

Ce modèle est appliqué à deux masses d'eau s'écoulant le long de la côte Est de la Papouasie Nouvelle-Guinée, l'eau Tropicale du Pacifique Sud (SPTW) et l'eau centrale (CW). Pour chacune de ces masses d'eau on suppose que le système est à l'état stationnaire ; que le flux d'eau s'écoulant entre la Nouvelle Irlande et la station 28 est négligeable compte tenu du fait que son transport est environ 10 fois inférieur à celui des masses d'eau qui s'écoulent le long de la Papouasie Nouvelle-Guinée [Grenier et al., 2014]; que toute l'eau située au niveau de la station 28 est originaire du détroit de Vitiaz, et donc de la station 30. Les deux masses d'eau étudiées ici sont transportées par le NGCU qui s'écoule à une vitesse comprise entre 0.2 et 1 m.s⁻¹ [Wyrski and Kilonsky, 1984; Rowe et al., 2000; Slemons et al., 2010]. Les particules en suspension (correspondant aux particules échantillonnées dans cette étude) coulent lentement vers le fond, à une vitesse d'environ 1000 m.an⁻¹. Cette vitesse étant très faible par rapport à celle des courants horizontaux, la source et le puits de « particules qui coulent » sont négligés dans le modèle.

Pour le fer particulaire (PFe), les flux entrant dans la boîte sont les suivants:

- Le PFe apporté à la station 30 par la masse d'eau, $W.[PFe]_{30}$, où W est le transport de cette dernière.

- Le PFe fournit par les sources externes (par exemple par la source sédimentaire dans la SPTW et la décharge de matière particulaire continentale via le ruissellement transmis en profondeur dans la CW, cf. section I.2), $F_{input} PFe$.

- Le PFe apporté par les processus d'adsorption et/ou de précipitation du fer dissous, $F_{adsorption/précipitation}$

Les flux sortant de la boîte sont les suivants:

- La PFe transporté par la masse d'eau au niveau de la station 28, $W.[PFe]_{28}$

- Le flux de fer dissous via les processus de désorption et/ou de dissolution que subit le fer particulaire, $F_{dissolution/désorption}$

et on déduit de façon similaire les flux entrant et sortant pour le fer dissous (DFe).

A l'état stationnaire, la loi de conservation de masse implique que la somme des flux entrant dans la boîte est égale à la somme des flux en sortant. On obtient alors le système d'équations suivant:

$$W.[PFe]_{30} + F_{input} PFe + F_{adsorption/précipitation} = W.[PFe]_{28} + F_{dissolution/désorption} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$W.[DFe]_{30} + F_{input} DFe + F_{dissolution/désorption} = W.[DFe]_{28} + F_{adsorption/précipitation} \quad (\text{Eq. 4})$$

A l'état stationnaire, la conservation de la masse s'applique également aux isotopes. Comme discuté dans la section I.2, le fractionnement isotopique $\Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}$ est associé aux flux entre phase dissoute et particulaire du fer ($F_{adsorption/précipitation}$ et $F_{dissolution/désorption}$). On obtient alors les équations suivantes qui viennent compléter le système précédent :

$$W.[PFe]_{30} \cdot \delta^{56}PFe_{30} + F_{input} PFe \cdot \delta^{56}PFe_{input} + F_{adsorption/précipitation} \cdot (\delta^{56}DFe_{28} - \Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}) = W.[PFe]_{28} \cdot \delta^{56}PFe_{28} + F_{dissolution/désorption} \cdot (\delta^{56}PFe_{28} + \Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}) \quad (\text{Eq.5})$$

$$W.[DFe]_{30} \cdot \delta^{56}DFe_{30} + F_{input} DFe \cdot \delta^{56}DFe_{input} + F_{dissolution/désorption} \cdot (\delta^{56}PFe_{28} + \Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}) = W.[DFe]_{28} \cdot \delta^{56}DFe_{28} + F_{adsorption/précipitation} \cdot (\delta^{56}DFe_{28} - \Delta^{56}Fe_{DFe-PFe}) \quad (\text{Eq. 6})$$

Comme il s'agit d'un modèle en boîte, la "boîte" est considérée homogène et donc caractérisée par les paramètres de l'eau qui quitte la boîte, c'est-à-dire l'eau de la station 28. Le transport des masses d'eau est estimé à partir de travaux précédents trouvés dans la littérature. L'ensemble de ces équations (3 à 6) constituent un système de 4 équations et de 7 inconnues : $F_{\text{input PFe}}$, $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{input}}$, $F_{\text{input DFe}}$, $\delta^{56}\text{DFe}_{\text{input}}$, $F_{\text{adsorption/precipitation}}$, $F_{\text{dissolution/desorption}}$ et $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}}$. Pour le résoudre, il est nécessaire de poser plusieurs hypothèses. Comme discuté dans la partie 4.4 de la section I.2, la fraction particulaire domine largement les apports de fer dans cette région. On néglige alors le flux de fer dissous entrant $F_{\text{input DFe}}$ via des apports extérieurs, ce qui permet de supprimer du système d'équation la variable associée $\delta^{56}\text{DFe}_{\text{input}}$. Le fractionnement $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}}$ est supposé constant dans la masse d'eau, et on suppose qu'il est égal à la moyenne estimée dans la section I.2, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = + 0.27 \pm 0.25\text{‰}$ (2SD, n=11, cf. partie 4.5). Grâce à ces hypothèses, il ne reste que 4 inconnues ($F_{\text{input PFe}}$, $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{input}}$, $F_{\text{adsorption/precipitation}}$ et $F_{\text{dissolution/desorption}}$) et le système peut être résolu. Il permet ainsi d'estimer le flux et la composition isotopique des sources externes de fer particulaire et les flux d'échanges entre la phase dissoute et particulaire du fer dans la masse d'eau.

Les flux de fer dans la SPTW. Le transport de la SPTW le long de la Papouasie Nouvelle-Guinée est estimé à 2 Sv [*Lindstrom et al.*, 1987, 1990; *Butt and Lindstrom*, 1994; *Dutricux et al.*, 2008; *Melet et al.*, 2010; *Cravatte et al.*, 2011; *Grenier et al.*, 2014]. La résolution du système présenté ci-dessus et la propagation des incertitudes permettent d'estimer le flux entrant de fer particulaire : $F_{\text{input PFe}} = 11\,282 \pm 557 \text{ T(PFe).an}^{-1}$ (2SD), avec une composition isotopique estimée à $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{input}} = 0.43 \pm 0.27 \text{‰}$ (2SD). La source serait donc enrichie en fer isotopiquement lourd. Si on considère l'incertitude, cette estimation est en accord avec la supposition faite dans la partie 4.4.2 de l'article, c'est-à-dire, que les enrichissements en fer particulaire seraient plus probablement dus à la remise en suspension des sédiments le long de la marge, plutôt que par des eaux issues du ruissellement (qui auraient une composition isotopique identique à celle de la croûte continentale, $0.07 \pm 0.07 \text{‰}$). La décharge sédimentaire dans la mer de Bismarck provenant du bassin versant nord-est de la Papouasie Nouvelle-Guinée a été estimée égale à $860.10^6 \text{ T.an}^{-1}$ [*Milliman et al.*, 1999]. Sachant que le fer représente $\sim 4\%$ des roches volcaniques locales [*Woodhead et al.*, 2010], la décharge de fer particulaire serait de $34.10^6 \text{ T(PFe).an}^{-1}$. Le matériel fournit par la Papouasie Nouvelle-Guinée est alors suffisant pour expliquer les enrichissements en PFe dans la SPTW, qui représenteraient par ailleurs seulement 0.03 % de ce flux de fer sédimentaire. Le flux $F_{\text{dissolution/desorption}}$ est quant à lui estimé à $165 \pm 307 \text{ T.an}^{-1}$ et le flux $F_{\text{adsorption/precipitation}}$ à $102 \pm 306 \text{ T.an}^{-1}$ (1SD). En dépit de leur grande incertitude, ces estimations suggèrent que le flux externe de fer particulaire est responsable en premier lieu de l'ensemble des enrichissements et de leur composition isotopique le long de la Papouasie Nouvelle-Guinée, et que les flux d'échanges dissous/particulaire sont faibles par rapport à ce dernier (environ 100 fois plus petits). Ce résultat est cohérent avec le fait que dans cette masse d'eau les concentrations de DFe restent quasiment constantes entre les deux stations (de 0.65 à 0.67 nM, et de 0.41 to 0.43). Avec ce modèle, malgré de fortes incertitudes et de nombreuses hypothèses, ces estimations suggèrent que bien que le flux net de PFe vers le DFe soit de 62 T.an^{-1} (ou compris entre $155 - 93 \text{ T.an}^{-1}$), les flux bruts seraient au moins deux fois plus grands. Les flux d'échanges entre les deux phases sont alors probablement très importants.

Les flux de fer dans la CW. Le transport de la CW est estimé à 3.4 Sv [*Lindstrom et al.*, 1987, 1990; *Butt and Lindstrom*, 1994; *Melet et al.*, 2010; *Cravatte et al.*, 2011; *Grenier et al.*, 2014]. La résolution du système mène à un flux entrant de fer particulaire de $F_{\text{input PFe}} = 22\,330 \pm 1001 \text{ T(PFe).an}^{-1}$ (2SD), avec une composition isotopique de $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{input}} = -0.10 \pm 0.18 \text{ ‰}$ (2SD). Si on tient compte des incertitudes, alors on peut dire, comme dans la section 4.4.3 de l'article, que la source présumée serait le ruissellement le long de la Papouasie Nouvelle-Guinée, avec sa composition isotopique proche de celle de la croûte, mais seulement si on tient compte des incertitudes. Également dans cette masse d'eau, l'érosion de la Papouasie Nouvelle-Guinée fournirait suffisamment de matériel pour expliquer les apports de fer particulaire qui représenteraient 0.07% du fer apporté par les décharges de matériel continental. Le flux $F_{\text{dissolution/desorption}}$ serait de $1\,358 \pm 2\,408 \text{ T.an}^{-1}$ (soit $6.1 \pm 6.6 \%$ de $F_{\text{input PFe}}$), et le flux $F_{\text{adsorption/precipitation}}$ serait de $-346 \pm 2\,086 \text{ T.yr}^{-1}$, qui ne peut pas être considéré comme significatif compte tenu des grandes incertitudes associées. Dans cette masse d'eau le flux externe de fer particulaire serait également le processus prédominant. Cependant les interactions entre phase dissoute et particulaire semblent être ici plus importantes (elles représentent 6% des apports externes). Ceci reflète les plus grandes variations de concentration de fer dissous observées (0.48 to 0.77nM) par rapport à la SPTW.

Les extrapolations à l'échelle globale. Comme dans l'article précédent, il est possible de normaliser les apports de flux particulaires par rapport à la superficie de la marge continentale avec laquelle les deux masses d'eau sont en contact. Ainsi on suppose que cette surface est un rectangle dont la longueur est la distance qui sépare la station 30 et la station 28 (511 km) et la largeur est l'épaisseur de la masse d'eau ($\sim 100 \text{ m}$). Le flux de PFe serait alors égal à $10.8 \pm 0.5 \text{ mmol(PFe).m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans la SPTW et à $21.4 \pm 1.0 \text{ mmol(PFe).m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans la CW, le flux de DFe résultant de la désorption et/ou de la dissolution du PFe serait de $158 \pm 589 \text{ } \mu\text{mol(DFe).m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans la SPTW et de $1\,302 \pm 2\,309 \text{ } \mu\text{mol(DFe).m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans la CW. Les flux bruts $F_{\text{dissolution/scavenging}}$ seraient induits par libération non-réductrice du fer dissous depuis les particules issues de la décharge continentale sur la marge via le ruissèlement. Ce flux est du même ordre de grandeur que celui estimé à partir d'un modèle en boîte plus simple (ne tenant pas compte des compositions isotopiques), mais présente des barres d'erreurs très importantes. Comme dans l'article, ces résultats suggèrent que le flux résultant de la libération non-réductrice du fer pourrait être aussi significatif, voir beaucoup plus, que la dissolution réductrice du fer. De plus, contrairement à cette dernière (qui nécessite un environnement pauvre en oxygène), la libération non réductrice du fer pourrait avoir lieu le long de toutes les marges océaniques, ainsi que sur toutes les particules apportées par l'érosion continentale le long des plateaux et talus continentaux. Ainsi avec les mêmes hypothèses que dans l'article, c'est-à-dire que les marges représentent 8% de la surface globale des océans [*Menard and Smith*, 1966; *Elrod et al.*, 2004b], ce processus apporterait entre 90 et 1 300 Tg DFe.an⁻¹ dans les océans, alors que la dissolution réductrice n'apporterait qu'entre 1.8 et 5 Tg DFe.an⁻¹ [*Johnson et al.*, 1999; *Beard et al.*, 2003b; *Elrod et al.*, 2004b; *Moore and Braucher*, 2008a] et le dépôt atmosphérique entre 0.1 et 1.2 Tg DFe.yr⁻¹ [*Beard et al.*, 2003a; *Elrod et al.*, 2004b; *Jickells et al.*, 2005; *Waeles et al.*, 2007]. Cependant, compte tenu des incertitudes que fournit ce modèle, ces résultats sont à considérer avec précaution, et les résultats fournis par le modèle simple semblent plus solides.

II. LE CYCLE DU FER DANS L'OCEAN OUVERT.

Dans cette partie, le cycle des isotopes du fer est étudié dans l'océan Pacifique équatorial, dans les régions éloignées des côtes et donc des sources. Ici nous allons essayer de comprendre comment le fer est transmis des régions sources vers les régions dites « océan ouvert », et nous allons essayer de comprendre le cycle interne des isotopes du fer. Nous nous intéresserons également aux aérosols prélevés dans ces régions éloignées des côtes. Cette étude fait l'objet d'un article en préparation, c'est pourquoi nous débiterons par un résumé en français.

II.1. Résumé

L'évolution des compositions isotopiques de fer dans l'océan Pacifique équatorial est étudié à la fois dans la phase dissoute et dans la phase particulaire de l'eau de mer, mais également dans les aérosols. Au travers des mesures de leur composition isotopique on cherche à obtenir de nouvelles informations sur le cycle du fer dans l'océan ouvert. La composition isotopique du fer est comprise entre -0.25 et 0.79 ‰ pour le fer dissous et entre -0.56 et 0.48‰ pour le fer particulaire. Les aérosols marins présentent quant à eux une gamme de composition isotopique plus grande que celle que l'on trouve actuellement dans la littérature, elle est comprise entre -0.16 ± 0.06 et 0.47 ± 0.08 ‰.

Quasiment tous les aérosols sont constitués de fer isotopiquement plus lourd que celui contenu de la croûte terrestre. Le fait que ce fer soit isotopiquement lourd pourrait être lié à leur région de formation, et/ou au fait qu'ils aient pu subir un certain nombre de transformations tout au long de leur transport, induisant leur alourdissement. In fine, la composition isotopique des aérosols atteindrait la valeur de $\delta^{56}\text{Fe} = 0.30 \pm 0.23$ (2SD, n=7). La signature isotopique légère trouvée dans un des échantillons d'aérosol pourrait refléter une origine différente des autres aérosols, les feux de biomasse en Amérique du Sud.

Il semblerait que la consommation du fer par les organismes autotrophes dans les couches de surface produisent une matière organique particulaire isotopiquement plus légère, avec un léger fractionnement estimé à $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFc-DFe}} = -0.11 \pm 0.10$ (2SD, n=4). La corrélation significative entre les concentrations d'oxygène et la composition isotopique du fer léger suggère que la reminéralisation par les bactéries produirait un fer dissous isotopiquement légèrement plus léger que les particules organiques qu'elles dégradent.

Pendant son transport, des échanges entre la phase dissoute et la phase particulaire semblent induire un transfert modéré des isotopes légers du fer particulaire vers le fer dissous, ce qui n'empêche pas d'utiliser la composition isotopique du fer pour tracer les sources de fer. En effet, dans cette région dynamique, les compositions isotopiques mesurées dans l'eau de mer suggèrent que le signal isotopique émis par une source peut être conservé pendant au moins 4 000 km, confirmant le fait que les isotopes du fer peuvent être utilisés comme un traceur de source du fer jusque dans l'océan ouvert.

II.2. Iron isotopic compositions of sea water and marine aerosols in the equatorial Pacific Ocean (in preparation)

1 Iron isotopic compositions of sea water and aerosols in the equatorial Pacific
2 Ocean

3 Authors : Labatut M.¹, Lacan F.¹, Pradoux C.¹, Radic A.¹, Murray J.W.², Poitrasson F.³,
4 Johansen A.⁴.

5 ¹ LABORATOIRE DES ETUDES EN GEOPHYSIQUE ET OCEANOGRAPHIE SPATIALE (LEGOS),
6 OBSERVATOIRE MIDI-PYRENEES (OMP), CNES/CNRS/IRD/UNIVERSITY OF TOULOUSE,
7 FRANCE

8 ² SCHOOL OF OCEANOGRAPHY, UNIVERSITY OF WASHINGTON, SEATTLE, WASHINGTON, USA

9 ³ LABORATOIRE GEOSCIENCES ENVIRONNEMENT TOULOUSE (GET), OBSERVATOIRE MIDI-
10 PYRENEES (OMP), CNRS/IRD/UNIVERSITY OF TOULOUSE, FRANCE

11 ⁴ CENTRAL WASHINGTON UNIVERSITY, ELENSBURG, WASHINGTON, USA

12 Keywords: Iron Isotopes, Aerosols, Equatorial Pacific, GEOTRACES.

13 Corresponding author: M. Labatut, LEGOS, 14 Avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse,
14 France. (marie.labatut@legos.obs-mip.fr)

15

16

18 In the framework of the EUC-Fe cruise, in the equatorial Pacific Ocean, we measured
19 the isotopic composition of iron (Fe) in the dissolved and particulate fractions of seawater and
20 in aerosols. The isotopic compositions of dissolved Fe (DFe) and particulate Fe (PFe) ranged
21 from $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}}$ values of -0.25 to $0.79 \pm 0.07\text{‰}$ and from -0.56 to $0.48 \pm 0.07\text{‰}$,
22 respectively.

23 All aerosol samples except one (the southeastern most one) were isotopically heavier
24 than the crust. Their isotopic composition was on average $\delta^{56}\text{Fe} = 0.30 \pm 0.23$ (2SD, $n = 7$).
25 We hypothesize that this heavy signature is firstly due to the aerosol mineralogy (Fe more
26 labile than in aerosols from the Atlantic), then leading to an isotopic fractionation caused by
27 atmospheric processes undergone by the aerosols between their source and their deposition.
28 One aerosol sample is found significantly lighter, -0.16‰ .

29 Away from exogenic sources, PFe and DFe data from the chlorophyll maxima allow
30 us to estimate that autotroph organisms preferentially take up light Fe, with a fractionation
31 estimated at $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Phyto-DFe}} = -0.11 \pm 0.10$ (2SD, $n=4$). Deeper in the water column, a
32 significant correlation between the Apparent Oxygen Utilization and the isotopic composition
33 of dissolved Fe suggests that bacterial remineralization of organic matter preferentially
34 releases light iron isotopes.

35 During water mass transport, exchanges between dissolved and particulate Fe seem occur
36 and induce a moderate transfer of light isotopes from particulate Fe to dissolved Fe, which
37 does not prevent to use the isotopic composition of iron to trace the sources. In this dynamic
38 area, measured isotopic compositions in seawater suggested indeed that isotopic signatures of
39 Fe emitted by a source can be conserved during at least 4 000 km. This result supports the fact
40 that Fe isotopes can be used a Fe source tracer in the open ocean.

INTRODUCTION

41
42 Iron availability is a limiting factor for phytoplankton growth in wide areas of the world
43 ocean, notably in the so-called High Nutrient Low Chlorophyll (HNLC) area, including the
44 Eastern Equatorial Pacific Ocean [Martin, 1990; Boyd et al., 2007]. Therefore, variations of
45 Fe inputs to the open ocean are thought to be able to impact the global carbon cycle and
46 climate. Despite this importance of the Fe oceanic cycle, the different Fe sources to the open
47 ocean are still poorly constrained. The two predominant source of bioavailable Fe to the
48 global ocean are currently thought to be dust dissolution [Duce and Tindale, 1991; Jickells et
49 al., 2005], and sediment dissolution and resuspension along continental margins [Coale et al.,
50 1996; Elrod et al., 2004; Blain et al., 2008; Moore and Braucher, 2008; Tagliabue et al.,
51 2009; Jeandel et al., 2011; Radic et al., 2011; Labatut et al., 2014].

52 The iron isotopic composition constitutes a pertinent tool to distinguish and quantify the
53 different sources of Fe within the water column [Lacan et al., 2008; Radic et al., 2011; John
54 et al., 2012; Conway and John, 2014]. The Fe isotopic composition may differ depending on
55 the source [Beard and Johnson, 2004; Severmann et al., 2006]. It is expressed by $\delta^{56}\text{Fe}$ in ‰
56 relative to the reference material IRMM-14:

$$57 \quad \delta^{56}\text{Fe} = \left[\frac{\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{IRMM-14}}} - 1 \right] \cdot 10^3 \quad (\text{Equation 1})$$

58 Dissolved iron released from sediments displays signature lighter or heavier than the
59 continental crust value ($\delta^{56}\text{Fe}_{\text{crust}} = 0.07 \pm 0.02\text{‰}$, Poitrasson, 2006) depending on Fe release
60 processes. In areas of high primary production, where organic matter degradation is intense,
61 pore waters in sediments deposited on shelves and upper slopes display a negative dissolved
62 Fe isotopic composition, $\delta^{56}\text{Fe} = -3.31$ to $-1.73 \pm 0.08\text{‰}$ [Severmann et al., 2006, 2010;
63 Homoky et al., 2009]. This negative signal reflects the reduction of Fe^{III} to Fe^{II} during
64 diagenesis [Severmann et al., 2006]. Positive values of dissolved Fe found in seawater close
65 to continental margins [Radic et al., 2011; Abadie et al., 2014; Labatut et al., 2014], with

66 $\delta^{56}\text{Fe} = 0.06$ to $0.53 \pm 0.08\%$, and in pore waters [*Homoky et al.*, 2013], were suggested to
67 reflect the non-reductive release of dissolved Fe from the sediment. By contrast, atmospheric
68 dusts were thought to be characterized by a Fe isotopic composition indistinguishable from
69 that of the continental crust with $\delta^{56}\text{Fe}$ between $0.04\% \pm 0.09\%$ and $0.08 \pm 0.08\%$ [*Beard et*
70 *al.*, 2003a; *Beard and Johnson*, 2004; *Fantle and DePaolo*, 2004]. In fact, most of those
71 samples were taken close to arid regions and Fe isotopes data from aerosols sampled in
72 marine environments are very rare. In the North Atlantic, one aerosol sample from a coastal
73 area under the influence of Saharan dust was found with an Fe isotopic composition similar to
74 that of the crust [*Waeles et al.*, 2007; *Mead et al.*, 2013]. Along the Bermuda shore, some very
75 light isotopic values, down to -0.5% , were attributed to biomass burning in North America
76 [*Mead et al.*, 2013]. In the Bismarck Sea, aerosols displayed heavier signatures,
77 $\delta^{56}\text{Fe} = 0.33 \pm 0.11\%$ (2SD, n=3) [*Labatut et al.*, 2014]. These recent results suggest that the
78 isotopic composition of Fe in aerosols could be more variable than suspected so far. In
79 addition, these isotopic measurements of aerosols from marine environments were performed
80 only in coastal environments, and currently no Fe isotopic datum has been reported for
81 aerosols sampled above the open ocean.

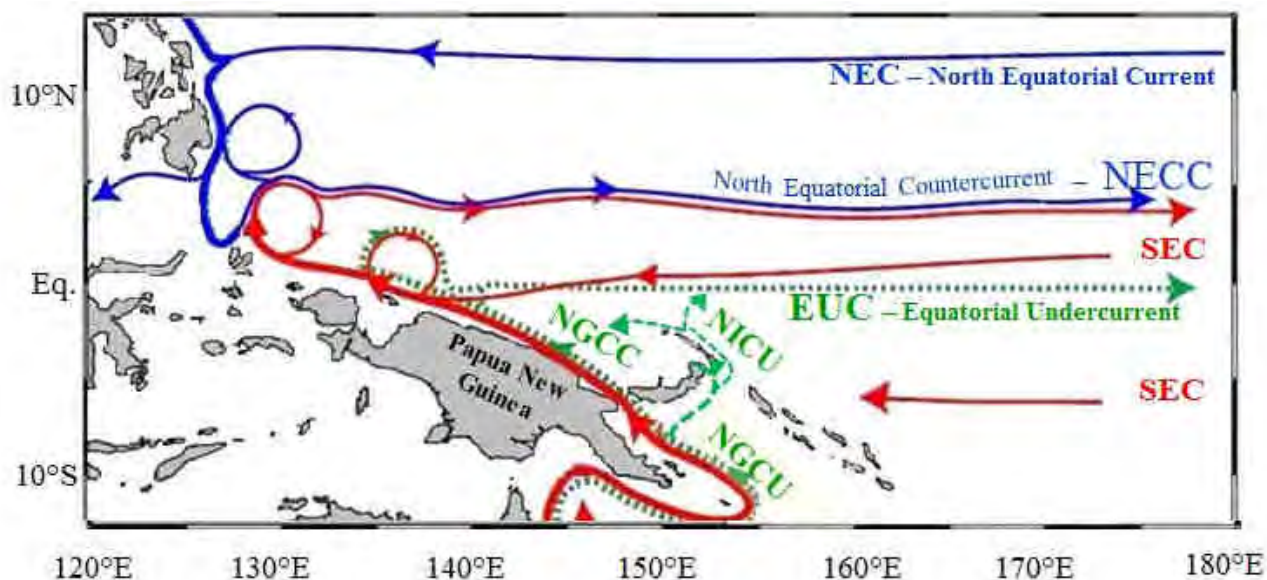
82 The internal cycle of Fe isotopes in the open ocean is very poorly documented.
83 Isotopic compositions of particulate and dissolved Fe are very scarce in the open ocean.
84 Dissolved iron $\delta^{56}\text{Fe}$ values range from $0.14 \pm 0.13\%$ to $0.74 \pm 0.07\%$ in the North Atlantic
85 [*John and Adkins*, 2012; *Conway et al.*, 2013; *Conway and John*, 2014], from -0.71 to
86 $0.47 \pm 0.08\%$ in the South Eastern Atlantic [*Lacan et al.*, 2008; *Abadie et al.*, 2014] and from
87 0.01 to $0.58 \pm 0.08\%$ in the equatorial Pacific [*Radic et al.*, 2011]. Particulate iron isotopic
88 compositions span a narrower range, from $\delta^{56}\text{Fe} = 0.14$ to $0.46 \pm 0.08\%$ in the equatorial
89 Pacific [*Radic et al.*, 2011] and from 0.04 to 0.32% in the South Eastern Atlantic [*Abadie et*
90 *al.*, 2014]. Between the sources and the open ocean, these isotopic compositions could
91 undergo fractionations induced by several processes as oxidation, reduction, biological

92 uptake, remineralization... Numerous studies have estimated isotopic fractionations but
93 mainly from in-vitro experiments or in rivers. Oxidation of dissolved Fe followed by
94 precipitation would lead to a fractionation of $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe-solid-Fe-aq}} \approx +0.9$ to $+3.0\text{‰}$, implying
95 lighter Fe remaining in solution [Bullen *et al.*, 2001; Beard and Johnson, 2004]. Reductive
96 dissolution leads to a fractionation of $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe-aq-Goethite}} = -1.7$ to 0‰ releasing dissolved Fe
97 lighter than the particles [Wiederhold *et al.*, 2006]. In the ocean non-reductive release would
98 produce dissolved Fe heavier than the solid source with a fractionation
99 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = 0.27 \pm 0.25 \text{‰}$ [Radic *et al.*, 2011; Labatut *et al.*, 2014]. Sorption mechanisms
100 would favor adsorption of heavy isotopes on particles with a fractionation estimated at
101 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{AdsorbeDFe-AqueousFe}} = 0.3$ to 0.9‰ [Crosby *et al.*, 2007; Johnson *et al.*, 2008]. Biological
102 uptake by plankton was suggested to lead in the western equatorial Pacific to a fractionation
103 between -0.25 to $-0.13 \pm 0.11\text{‰}$ [Radic *et al.*, 2011], and in the Southern Ocean to a
104 fractionation estimated at $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{plankton-seawater}} = -0.19 \pm 0.10\text{‰}$ in the subtropical domain, at
105 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{plankton-seawater}} = 0.24 \pm 0.10\text{‰}$ in the Weddell Gyre domain [Abadie *et al.*, 2014], and at
106 $|\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{plankton-seawater}}| < 0.33\text{‰}$ at the north of the subtropical front [Lacan *et al.*, 2008].
107 Therefore, despite the fact that the different isotopic signatures of the different iron sources
108 may help to trace the iron sources within the ocean, a lot of oceanic processes may fractionate
109 these signatures.

110 In addition in order to trace the iron sources in the ocean, the oceanic circulation and
111 mixing has to be carefully considered. The circulation of the Western equatorial Pacific is
112 summarized on Pour bien faire tu devrais fusionner tes figures 1 et 2.

113 Figure 1. Water masses of the equatorial Pacific are fed by waters from the Western
114 equatorial Pacific [Fine *et al.*, 1994], and in particular by waters flowing in the New Guinea
115 Coastal Undercurrent and Countercurrent and the New Ireland Coastal Undercurrent and
116 reaching the equator via the Equatorial Undercurrent (EUC). In previous studies, the Fe
117 enrichments (aerosols, rivers, sediment, hydrothermal activity) along the Papua New-Guinea

118 and the New Ireland were studied using Fe isotopes [*Radic et al., 2011; Labatut et al., 2014*].
 119 In this work, the isotopic composition of Fe was studied along the equatorial Pacific Ocean in
 120 order to understand the Fe transfer between its sources and the open ocean, and to understand
 121 its internal cycle in the water column. In particular, this work focuses on the aerosol
 122 signatures, and the impact of biological uptake and remineralization on Fe isotopes.



123

124 **Pour bien faire tu devrais fusionner tes figures 1 et 2.**

125 **Figure 1.** Equatorial circulation (currents) of the Western Pacific Ocean. Blue arrows
 126 represent the water masses of the northern hemisphere, red arrows that of the southern
 127 hemisphere and green arrows represent the undercurrents. SEC = South Equatorial Current;
 128 NGCC = New Guinea Countercurrent; NGCU = New Guinea Coastal Undercurrent ; NICU =
 129 New Ireland Coastal Undercurrent; NECC = North Equatorial CounterCurrent; SSCC and
 130 NSCC = North and South Subsurface CounterCurrents ; EUC = Equatorial UnderCurrent ;
 131 EIC = Equatorial Intermediate Current; L-EIC = Lower-EIC ; SICC and NICC = South and
 132 North Intermediate CounterCurrents (from Tomczak and Godfrey, 2003 ; Delcroix et al, 1992
 133 ; Fine et al, 1994 ; Johnson et al, 2002 ; Kashino et al, 1996, 2007).

134

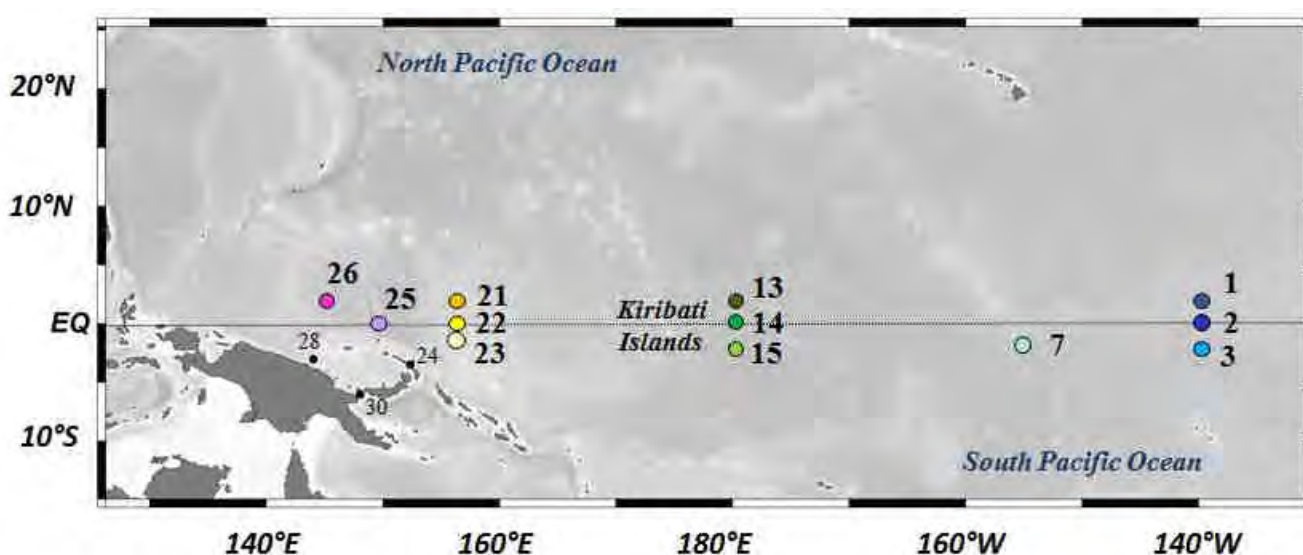
135 SAMPLING LOCATIONS AND METHODS

136 The analytical procedure was described by *Labatut et al.* [2014] and is summarized here.
 137 All the chemical procedure was conducted in a trace metal clean lab and under an ISO4 (class

138 10) laminar flow hood. Extremely clean reagents were used (Suprapur® or twice distilled at
139 LEGOS). All labware was acid cleaned. Blanks of reagents, labware and atmosphere were
140 regularly monitored.

141 2.1. SEAWATER SAMPLING AND ANALYTICAL PROCEDURE

142 Seawater samples were collected during the EUCFe cruise (August-October 2006,
143 R/V Kilo Moana) (Figure 2), from 25 to 1000 m depth. The Conductivity, temperature, depth
144 (CTD), chlorophyll a, oxygen and nutrient data are available online
145 (<http://www.ocean.washington.edu/cruises/KiloMoana2006/>).



146
147 **Figure 2.** Sampling locations for iron isotopes during the EUCFe Cruise. Colored dots
148 indicate stations presented in this work, black dots coastal stations presented in [Labatut et al.,
149 2014].

150 Seawater was sampled with 12L acid-cleaned Go-Flo bottles mounted on a trace-metal
151 rosette equipped with a CTD. Samples were filtered through acid-cleaned Nuclepore
152 membranes (0.4 μm pore size, 90 mm diameter) into a homemade plastic room pressurized
153 with filtered air. Ten liters of filtered seawater were transferred into acid-cleaned polyethylene
154 containers. The Nuclepore membranes were preserved in an acid-cleaned petri dish.

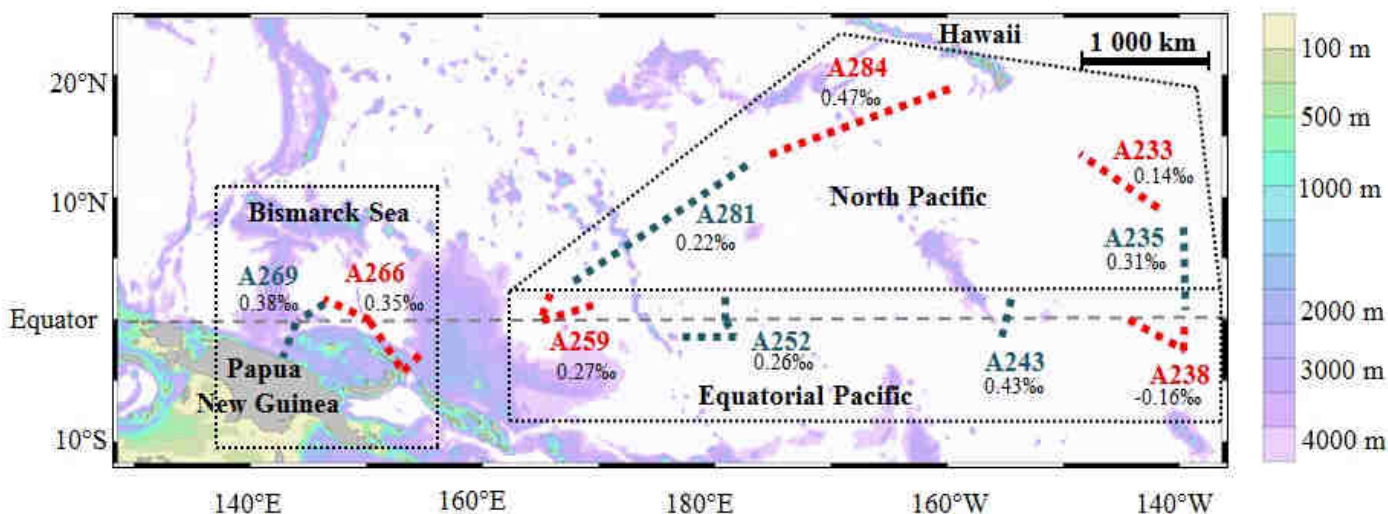
155 The filtered seawater was acidified to pH 1.80. A ^{57}Fe - ^{58}Fe double-spike solution was
156 added to each sample in order to correct for isotopic fractionations potentially induced by the
157 entire procedure. The filtered seawater was preconcentrated with a NTA Superflow resin
158 (Qiagen®). The average recovery of this step was $92 \pm 25\%$ (2SD, n = 55), and the blank was
159 0.17 ± 0.44 ng (2SD, n=10). The filters were leached with 18ml of an acid mixture (HCl 5M,
160 HNO₃ 2.1M, HF 0.6M) and heated to 130°C for 3 hours in closed PTFE vials [*Lacan et al.*, in
161 preparation]. The double-spike was added to the leachates. Some filters were leached again to
162 check that the procedure was quantitative. No particulate Fe could be detected in the second
163 leach. Blank for this PFe treatment was of 5.9 ± 4.1 ng (2SD, n=7). Then, the particulate and
164 dissolved iron samples were purified twice with an AG1-X4 anionic resin (200–400 mesh).
165 Average recovery of one purification step was $96 \pm 18\%$ (2SD, n=20). The blank of this
166 procedure was 0.61 ± 0.81 ng (2SD, n=17). Total yield for the entire procedure was
167 $93 \pm 25\%$ for particulate Fe, and $86 \pm 33\%$ for dissolved Fe. The blank contribution was on
168 average 0.8% for PFe and 0.5% for DFe, and at most 9% for PFe and 5% for DFe.

169 Note that the Fe concentrations and isotopic compositions from station 14 were
170 previously published by *Radic et al.* (2011). The present work presents new data for DFe and
171 PFe from eleven stations, together with 6 additional PFe data points from station 28 (Table 1).

172 **2.2. DUST SAMPLING AND ANALYTICAL PROCEDURE.**

173 Atmospheric particles were collected on board on the R/V Kilo Moana by *Johansen*
174 *and Shank* [2008] during the EUCFe cruise (August-October 2006). The ten samples reported
175 in Figure 3 were sampled with a small volume collector equipped with 47 mm diameter
176 Millipore polycarbonate filter holders and acid-cleaned PTFE filters having a porosity of
177 1 μm . The pumped air flow was measured with a flow meter. The collector was located on the
178 top deck above the bridge in order to avoid contamination from the ship smokes. It was also
179 equipped with a control system in order to stop pumping when the wind came from a

180 direction greater than 60° from the bow. Dust samples were analyzed with the exact same
181 protocol as seawater particles. Blank of this PFe treatment was 5.9 ± 4.1 ng (2SD, n=7).



182
183 **Figure 3.** Maps of aerosol sampling. Depths greater than 4000m are white. Aerosols sampling
184 transects are shown by the color dotted lines. The Fe isotopic compositions are indicated
185 under the sample names. Three areas discussed in the text are shown: the North Pacific, the
186 equatorial Pacific and the Bismarck Sea.

187 Three samples previously published by *Labatut et al.* [2014] in the Bismarck Sea are reported
188 to help us in the discussion (Table 2).

189 2.3. DETERMINATION OF THE FE ISOTOPIC COMPOSITION

190 The Fe isotopic composition was measured with a Multi-Collector Inductively
191 Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICPMS) Neptune (Thermo Scientific®) coupled
192 with a desolvating nebulizer system ESI Apex-Q® at the *Observatoire Midi-Pyrénées* (OMP,
193 Toulouse, France) and with a desolvating nebulizer system ESI Apex-HF® at the *Laboratoire*
194 *des Sciences du Climat et de l'Environnement* (LSCE, Gif-sur-Yvette, France).

195 Mass bias was corrected with the ^{57}Fe - ^{58}Fe double spike. The $\delta^{56}\text{Fe}$ values were
196 calculated relative to the average of IRMM-14 measurements bracketing each sample.
197 Repeated analyses of an in house hematite standard [*Poitrasson and Freyrier, 2005*] provided

198 an external reproducibility of the MC-ICPMS measurement of ± 0.07 ‰ (2SD, n = 319).
199 Measurement uncertainty was also obtained by different kinds of replicates (sampling,
200 chemical procedures, measurement replicates). All these replicates provide a reproducibility
201 of ± 0.06 ‰ (2SD, n=82). The reproducibility estimated from replicates was better than the
202 external precision. In general, we consider that the external precision best characterizes our
203 measurement uncertainty. When the internal precision ($2SE = 2SD/\sqrt{n}$) of a given sample is
204 greater than the external precision, we use it as the sample measurement uncertainty.

205 The double spike method also provides a precise and accurate determination of Fe
206 concentrations [*Lacan et al.*, 2010]. Concentration uncertainties calculated from replicates is
207 of 2.0% (2SD, n = 110).

208

210 Concentrations and isotopic compositions of particulate Fe (PFe) and dissolved Fe (DFe)
 211 in seawater are reported in Table 1 and are plotted in Figure 4. Those of Fe in aerosol samples
 212 are presented in Table 2 and their isotopic compositions of Fe are reported in Figure 3.

213 **Table 1.** Locations, depths, hydrological properties (see the EUCFe website for more
 214 information <http://www.ocean.washington.edu/cruises/KiloMoana2006/>), isotopic
 215 composition (‰ relative to IRMM-014) and concentration (nmol.kg^{-1}) of dissolved and
 216 particulate Fe (DFe and PFe). The measurement uncertainty is $\pm 0.07\%$ (2SD) or the 2SE
 217 when 2SE is larger than 0.07‰. Each kind of replicates is notified with the following symbols
 218 : a,b,c symbolize the chemical replicates (samples divided into 2 or 3 part, before
 219 preconcentration for dissolved samples and before purification for particulate samples, and
 220 each part was analyzed independently) ; 1, 2, 3 symbolize the measurement replicates (the
 221 same sample measured several times during the same session) ; α and β symbolize the
 222 machine where measurements had been performed (α when sample was measured on the MC-
 223 ICPMS of the Observatoire Midi Pyrénées (OMP) and β when sample was measured on the
 224 MC-ICPMS of the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE)). The
 225 dissolved O_2 concentration was generally directly measured in seawater samples onboard,
 226 sometimes not. In the latter case specified by the (*) symbol, the concentration given by the
 227 oxygen sensor mounted on the rosette is used after calibration against in situ data. (†)
 228 previously published data by Radic et al. (2011). CW = Central Waters; SPTW = South
 229 Pacific Tropical Waters ; AAIW = Antarctic Intermediate Water ; Chloro. Max = Chlorophyll
 230 Maximum layer.

GoFlo bottle	depth (m)	θ (°C)	Salinity	[O2] ($\mu\text{mol/kg}$)	$\theta\sigma$ (kg/m^3)	Water mass	Dissolved Fraction				Particulate Fraction			
							Replicates, instrument	[DFe] (nmol/kg)	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	2SE (‰)	Replicates, instrument	[PFe] (nmol/kg)	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	2SE (‰)
STATION 1 (1.6°N 140.0°W, cast TM3, 25 August 2006, bottom = 4364m)														
2	799	5.3	34.54	(*)87	27.28	AAIW	α	0.77	0.40	0.05	α	0.30	-0.11	0.06
4	500	8.8	34.65	(*)23	26.88	SAMW	a, a	0.71	-0.25	0.06	α	0.38	0.12	0.05
							b, a	0.71	-0.19	0.06				
							Mean	0.71	-0.22	0.09				
6	270	12.3	34.87	43	26.43	CW	1 α	0.36	-0.22	0.06	α	0.21	0.06	0.04
							2 α	0.36	-0.15	0.09				
							Mean	0.36	-0.19	0.11				
8	120	19.2	34.79	81	24.82	TW	α	0.37	0.28	0.08	α	0.24	0.23	0.04

						Chloro.									
10	50	26.4	35.09	202	22.98	Max.	α	0.26	0.32	0.07	α	0.43	0.25	0.06	
						Surface									
12	15	26.5	35.05	204	22.93	Waters	α	0.26	0.43	0.08	α	0.39	0.06	0.05	
STATION 2 (0.0°N 140.0°W, cast TM9, 27 August 2006, bottom = 4333m)															
2	1000	4.6	34.55	(*) 86	27.37	AAIW	a, α	0.61	0.11	0.04					
							b, α	0.60	—	—					
							Mean	0.61	—	—					
						EIC									
						water		0.43	-0.10	0.06					
4	350	11.4	34.82	(*) 24	26.57	mass	α								
6	250	13.0	34.93	98	26.34	CW	α	0.44	0.29	0.06					
8	115	24.3	35.59	143	24.00	TW	α	0.17	0.25	0.06					
						Chloro.									
10	50	26.2	35.36	188	23.23	Max.	α	0.38	0.14	0.09					
						Surface									
12	15	26.5	35.33	201	23.13	Waters	α	0.13	0.19	0.05	α	0.47	0.19	0.06	
STATION 3 (2.0°S 139.6°W, cast TM11, 27 August 2006, bottom = 4257m)															
1-2	1000	4.5	34.55	(*) 91	27.37	AAIW	α	0.41	0.35	0.04	1, α	0.40	0.13	0.05	
											2, α	0.40	0.17	0.06	
											Mean	0.40	0.15	0.05	
4	480	9.0	34.67	(*) 36	26.87	SAMW	α	0.43	0.14	0.04					
7	200	12.8	34.93	25	26.37	CW	α	0.24	-0.06	0.06					
8	110	20.3	35.76	167	25.25	TW	α	0.14	0.30	0.12	α	0.14	0.33	0.06	
						Chloro.									
10	60	26.9	35.51	205	23.14	Max.	α	0.06	0.31	0.06					
						Surface									
12	15	26.9	35.51	203	23.13	Waters	α	0.07	—	—	α	0.60	0.41	0.06	
STATION 7 (2.1°S 155.1°W, cast TM16, 02 September 2006, bottom = 4992m)															
						Chloro.			—	—					
11	75	27.9	35.61	196	22.87	Max.	α	0.07			α	0.54			
											β	0.55	0.22	0.05	
											Mean	0.55	0.22	—	
STATION 13 (2.0°N 179.6°W, cast TM25, 10 September 2006, bottom = 5218m)															
2	900	5.1	34.54	97	27.30	AAIW	α	0.41	0.25	0.07	α	0.31	—	—	
4	381	10.3	34.75	(*) 68	26.70	SAMW	α	0.47	0.35	0.05	α	1.03	0.15	0.11	
											β	1.02	0.10	0.03	
											Mean	1.02	0.12	0.08	
7	170	13.8	34.69	134	25.98	CW	1, α	0.32	0.32	0.06	α	0.88	0.13	0.10	

							2, α	0.32	0.29	0.05	β	0.87	0.12	0.03
							<i>Mean</i>	0.32	0.30	0.05	<i>Mean</i>	0.87	0.12	0.02
8	120	28.2	35.49	137	22.69	TW	α	0.07	0.72	0.06				
						Chloro.								
10	80	29.2	35.32	184	22.23	Max.	α	0.10	0.35	0.07	α	0.50	0.24	0.10
											β	0.49	0.29	0.04
											<i>Mean</i>	0.49	0.26	0.07
						Surface								
12	15	30.3	34.43	195	21.20	Waters	α	0.07	0.79	0.07	α	0.80	-0.08	0.08
											β	0.80	0.01	0.03
											<i>Mean</i>	0.80	-0.04	0.13

Station 14 (0°N 180°E, cast TM28, 09 october 2006, bottom = 5260 m)

2	850	5.3	34.54	82	27.27	AAIW	a, 1, α^+	0.57	0.22	0.04	α^+	0.51	0.27	0.09
							a, 2, α^+	0.57	0.22	0.04	β	0.51	0.28	0.05
							b, α^+	0.61	0.22	0.05				
							<i>Mean</i>	0.58	0.22	0.00	<i>Mean</i>	0.47	0.28	0.02
4	400	9.8	34.71	64	26.76	SAMW	α^+	0.61	0.01	0.06	a, α^+	0.79	0.16	0.08
											a, β	0.79	0.09	0.04
											b, α	0.83	0.17	0.07
											<i>Mean</i>	0.80	0.14	0.09
6	200	14.9	34.86	140	25.88	CW	a, α^+	0.54	0.39	0.10	α	0.53	0.40	0.07
							b, α^+	0.53	0.40	0.07				
							<i>Mean</i>	0.53	0.40	0.01				
8	140	22.6	35.56	137	24.48	TW	α^+	0.20	0.31	0.08	α^+	0.53	0.15	0.08
											β	0.53	0.11	0.04
											<i>Mean</i>	0.53	0.13	0.05
						Chloro.								
10	99	29.4	35.39	186	22.22	Max.	α^+	0.06	0.58	0.07	a, α^+	0.44	0.48	0.07
											a, β	0.44	0.37	0.04
											b, α	0.43	0.44	0.04
											<i>Mean</i>	0.43	0.41	0.10
						Surface								
12	15	30.4	34.67	201	21.35	Waters	α^+	0.06	—	—	α^+	0.37	0.27	0.07

STATION 15 (2.0°S 180.0°E, cast TM30, 12 September 2006, bottom = 5390m)

2	850	5.3	34.53	99	27.27	AAIW	α	0.58	0.32	0.05	α	0.98	-0.07	0.10
											β	0.98	-0.02	0.03
											<i>Mean</i>	0.98	-0.05	0.08
6	171	16.4	35.35	133	25.93	CW	α	0.23	0.20	0.05	α	0.49	0.18	0.10
											β	0.48	0.07	0.02

												<i>Mean</i>	0.49	0.12	0.15
8	140	24.2	35.98	134	24.31	TW	α	0.10	0.43	0.05	α	0.33	0.27	0.11	
											β	0.32	0.19	0.03	
											<i>Mean</i>	0.33	0.23	0.11	
						Chloro.			—	—			—	—	
10	75	29.3	35.49	199	22.32	Max.	α	0.05			α	0.27			
											β	0.27	0.30	0.04	
											<i>Mean</i>	0.27	0.30	—	
						Surface							—	—	
12	15	30.2	34.49	206	21.27	Waters	α	0.06	0.55	0.07	α	0.39			
							α	0.06	—	—	β	0.38	0.27	0.04	
							<i>Mean</i>	0.06	0.55	—	<i>Mean</i>	0.39	0.27	—	

STATION 21 (2.0°N 156.0°E, cast TM40, 20 September 2006, bottom = 2587m)

7	195	12.0	34.58	124	26.25	CW	1, α	0.45	0.14	0.05	α	1.58	—	—	
							2, α	0.45	0.19	0.05	1 β	1.59	0.02	0.03	
											2 β	1.61	0.05	0.04	
											3 β	1.59	0.07	0.03	
							<i>Mean</i>	0.45	0.16	0.08	<i>Mean</i>	1.59	0.05	0.05	
8	147	24.4	35.48	129	23.89	TW	1, α	0.36	0.36	0.07	α	0.61	—	—	
							2, α	0.36	0.45	0.05	β	0.60	-0.05	0.03	
							<i>Mean</i>	0.36	0.40	0.12	<i>Mean</i>	0.60	-0.05	—	
						Chloro.			—	—					
10	75	28.1	35.37	158	22.65	Max.	α	0.11			α	0.41	0.18	0.14	
											β	0.41	0.19	0.03	
											<i>Mean</i>	0.41	0.18	0.02	

STATION 22 (0.2°N 156.0°E, cast TM43, 21 September 2006, bottom = 2049m)

3	395	9.3	34.68	(*) 101	26.82	SAMW	a, 1, α	0.97	—	—	α	1.66	0.08	0.15	
							a, 2, α	0.96	—	—	β	1.70	0.03	0.03	
							α	0.84	0.25	0.07					
							α	0.92	—	—					
							<i>Mean</i>	0.92	0.25	—	<i>Mean</i>	1.68	0.05	0.07	
4	395	9.3	34.68	(*) 101	26.82	SAMW					α	1.49	-0.01	0.17	
											1 β	1.51	0.03	0.03	
											2 β	1.51	0.02	0.02	
											<i>Mean</i>	1.51	0.01	0.04	
6	260	12.2	34.82	134	26.41	CW	α	0.93	—	—	1 α	4.25	0.05	0.05	
							α	0.90	—	—	2 α	4.27	0.03	0.05	
							β	1.04	0.40	0.06	1 β	4.25	0.04	0.02	
											2 β	4.25	-0.02	0.03	

							<i>Mean</i>	0.96	0.40	—	<i>Mean</i>	4.26	0.02	0.06
8	190	18.2	35.35	143	25.49	TW	α	0.74	—	—	α	2.82	—	—
							α	0.68	0.48	0.08	1 β	2.92	0.01	0.03
											2 β	2.92	0.00	0.03
							<i>Mean</i>	0.71	0.48	—	<i>Mean</i>	2.89	0.00	0.02
						Chloro.			—	—			—	—
10	55	28.6	34.89	195	22.12	Max.	α	0.09			α	0.30		
											β	0.33	0.22	0.05
											<i>Mean</i>	0.32	0.22	—
						Surface			—	—			—	—
12	25	29.7	33.91	200	21.00	Waters	α	0.09			α	0.38		
											β	0.40	0.19	—
											<i>Mean</i>	0.39	0.19	—

STATION 23 (1.2°S 155.6°E, cast TM45, 22 September 2006, bottom = 1997m)

4	220	13.6	35.08	(*) 137	26.34	CW	α	0.75	0.22	0.07	α	2.70	0.08	0.12
											β	2.70	-0.02	0.03
											<i>Mean</i>	2.70	0.03	0.14
5	220	13.6	35.08	(*) 137	26.34	CW	a, α	0.72	0.31	0.07	α	2.52	0.00	0.12
							b, α	0.72	0.29	0.08	β	2.52	-0.01	0.03
							<i>Mean</i>	0.72	0.30	0.03	<i>Mean</i>	2.52	-0.01	0.02
6	220	13.6	35.08	(*) 137	26.34	CW	α	0.72	0.29	0.06	α	1.85	—	—
											1 β	1.86	0.00	0.03
											2 β	1.90	0.03	0.03
											3 β	1.87	0.07	0.04
											<i>Mean</i>	1.87	0.04	0.07
8	185	18.4	35.50	(*) 138	25.56	-	a, α	0.45	0.31	0.07	α	1.83	-0.03	0.13
							b, α	0.47	0.33	0.06	β	1.83	-0.03	0.03
							<i>Mean</i>	0.46	0.32	0.03	<i>Mean</i>	1.83	-0.03	0.00
						Chloro.							—	—
10	75	28.2	35.35	(*) 183	22.60	Max.	α	0.07	0.26	0.09	α	0.29		
											β	0.29	0.17	0.10
											α	0.28	0.11	0.05
											<i>Mean</i>	0.29	0.14	0.09

STATION 25 (0°N 149.3°E, cast TM50, 25 September 2006, bottom = 3364m)

2	800	5.5	34.53	(*) 103	27.24	AAIW	α	0.87	—	—	α	1.77	—	—
											β	1.77	-0.05	0.03
											<i>Mean</i>	1.77	-0.05	—
3	799	5.5	34.53	(*) 103	27.24	AAIW	α	0.98	—	—	α	1.75	—	—
							α	0.97	0.15	0.12	β	1.76	-0.06	0.03

							β	1.00	0.12	0.06				
							<i>Mean</i>	0.98	0.13	0.03	<i>Mean</i>	1.76	-0.06	—
5	375	10.3	34.75	(*) 126	26.71	SAMW	α	0.99	—	—	α	3.47	—	—
											1 β	3.48	-0.02	0.03
											2 β	3.48	0.01	0.03
											3 β	3.47	0.01	0.04
											<i>Mean</i>	3.48	0.00	0.03
6	200	15.6	35.20	136	26.00	CW	α	0.77	—	—	1 α	4.12	0.03	0.09
							α	0.76	0.35	0.14	2 α	4.12	-0.01	0.07
							β	0.72	0.40	0.04	1 β	4.12	0.04	0.03
											2 β	4.12	0.02	0.03
							<i>Mean</i>	0.75	0.38	0.07	<i>Mean</i>	4.12	0.02	0.04
9	138	21.9	35.69	133	24.79	TW	α	0.71	—	—	1 α	1.44	-0.47	0.13
							α	0.69	0.08	0.13	2 α	1.44	-0.52	0.14
							β	0.71	-0.02	0.05	1 β	1.44	-0.53	0.03
											2 β	1.44	-0.56	0.03
							<i>Mean</i>	0.70	0.03	0.14	<i>Mean</i>	1.44	-0.52	0.08
						Surface			—	—				
11	25	29.4	33.95	215	21.14	Waters	α	0.17			α	0.44	0.29	0.07
											β	0.44	0.21	0.05
											<i>Mean</i>	0.44	0.25	1.14

STATION 26 (1.6°N 145.0°E, cast TM52, 26 September 2006, bottom = 4490m)

3	350	9.4	34.67	(*) 127	26.79	SAMW	α	0.83	—	—	α	3.76	—	—
											1 β	3.76	—	—
											2 β	3.74	0.01	0.03
											3 β	3.76	0.04	0.04
											<i>Mean</i>	3.76	0.02	0.05
5	260	10.4	34.52	(*) 111	26.51	CW	α	0.64	0.20	0.07	α	2.08	—	—
											1 β	2.09	0.06	0.03
											2 β	2.09	0.02	0.03
											3 β	2.09	—	—
											<i>Mean</i>	2.09	0.04	0.05
6	220	16.4	34.77	(*) 144	25.48	-	α	0.36	—	—	1 α	1.80	0.10	0.10
											2 α	1.81	0.12	0.09
											1 β	1.90	0.12	0.05
											2 β	1.90	0.16	0.03
											<i>Mean</i>	1.85	0.12	0.06
8	155	20.0	35.41	135	25.08	TW	α	0.61	—	—	α	2.19	—	—
											1 β	2.21	0.04	0.03

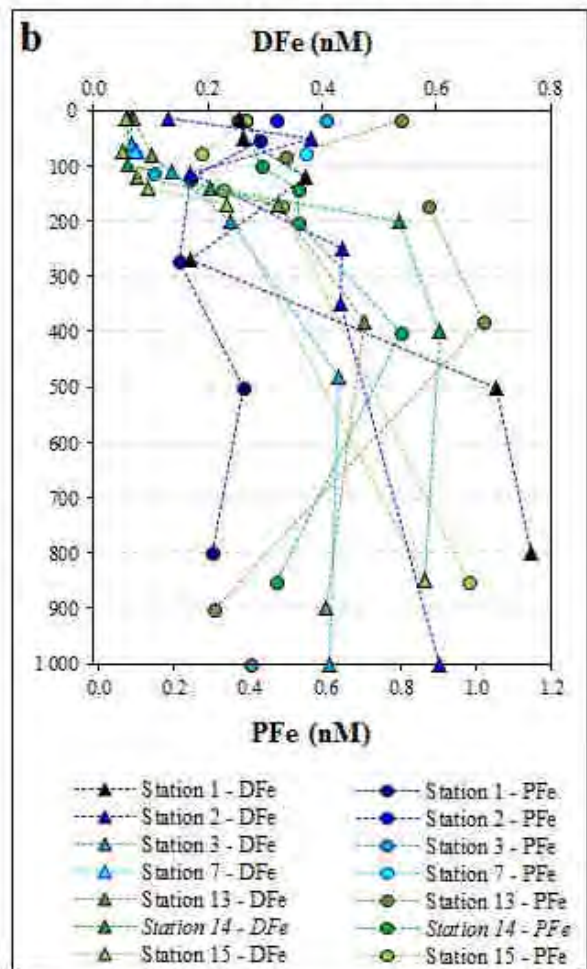
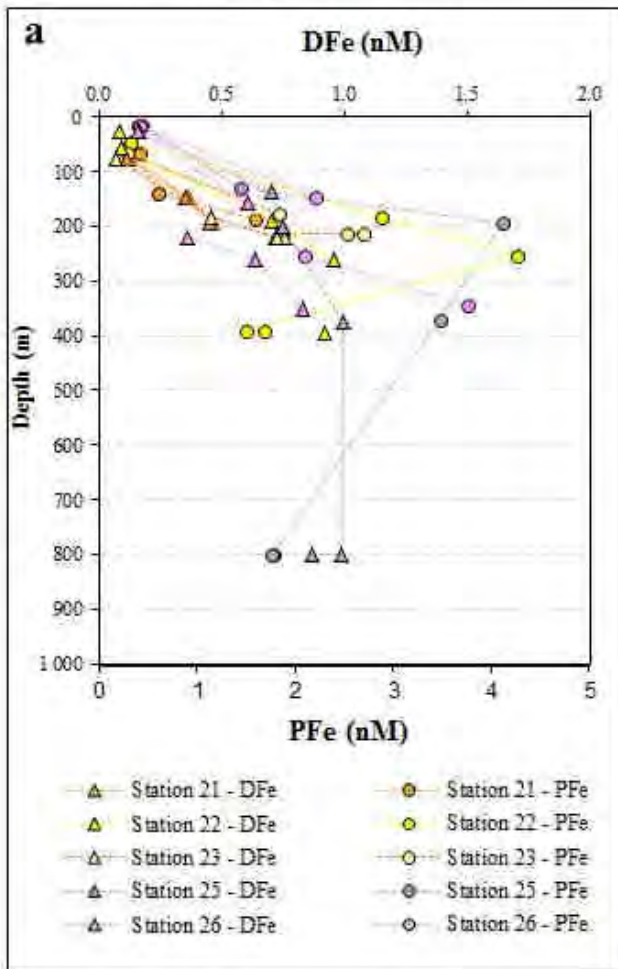
												2 β	2.21	-0.03	0.03
												3 β	2.20	—	—
												<i>Mean</i>	2.20	0.01	0.10
						Surface									
11	25	28.8	34.03	200	21.40	Waters	α	0.16				α	0.38		
												β	0.45	—	—
												<i>Mean</i>	0.42	—	—

231

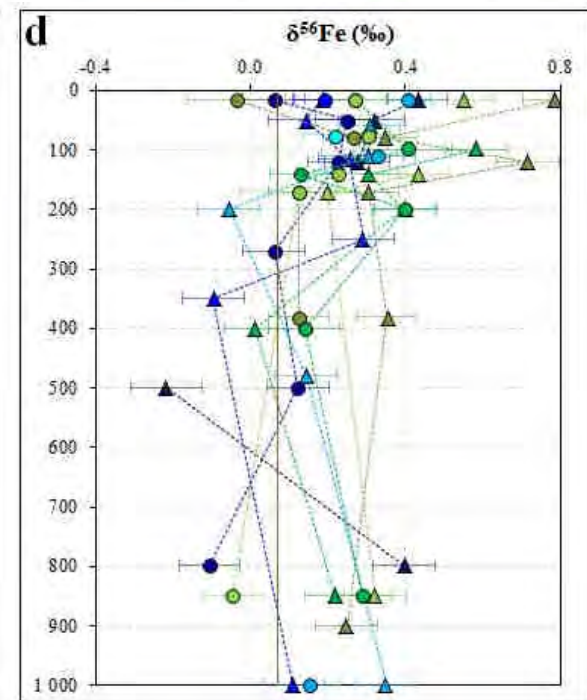
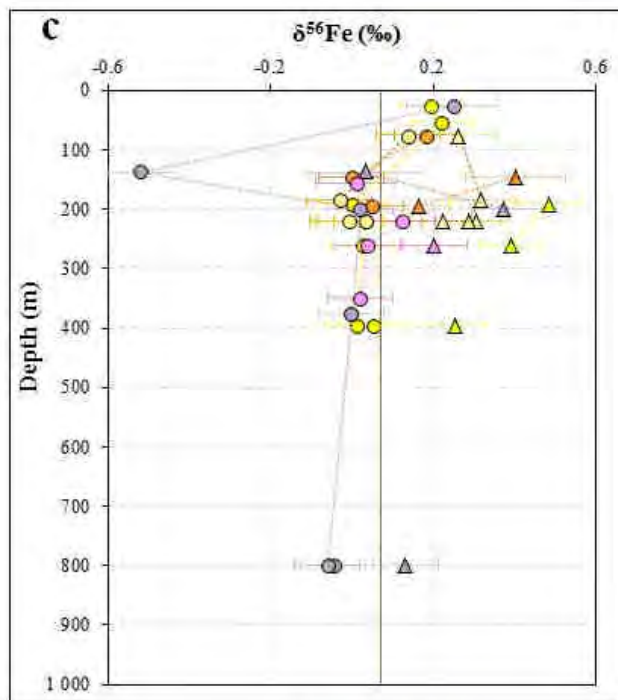
232

Western equatorial Pacific

Eastern equatorial Pacific



233



234

235 **Figure 4.** Profiles of dissolved (Triangles, upper axis) and particulate (Circles, lower axis)
 236 concentrations of Fe in nmol.kg^{-1} in figures a) and b). Profiles of dissolved (Triangles) and
 237 particulate (Circles) isotopic composition of Fe in ‰ in figures c) and d). In figures c) and d),
 238 the vertical brown line indicates the crustal value ($0,07 \pm 0,02$ ‰; [Poitrasson, 2006]). Color
 239 code used in these figures for each profile is similar to the color dots used in Figure 2 for each
 240 station. The error bars are smaller than the symbols for Fe concentrations. Station 14 was
 241 previously published by Radic *et al.* [2011].

242 **Table 2.** Locations, Sampling Date, concentration (ng/m^3) and Isotopic composition (‰) of
 243 Fe in Dust samples. The measurement uncertainty is ± 0.07 ‰ (2SD) or the 2SE when 2SE is
 244 larger than 0.07 ‰. (*) previously published data by Labatut *et al.* [2014].

Samples	Location	Sampling date	[Fe] ng(Fe)/m^3	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	2SD (‰)
North Pacific					
A233	from 12.39°N 149.54°W to 06.01°N 143.42°W	21-23/08/2006	1.71	0.14	0.07
A235	from 06.01°N 143.42°W to 01.07°N 140.00°W	23-25/08/2007	7.22	0.31	0.07
A281	from 03.39°N 167.55°E to 13.02°N 175.06°W	08-11/10/2006	2.42	0.22	0.09
A284	from 14.20°N 173.5°W to 20.20°N 160.50°W	11-14/10/2006	5.17	0.47	0.08
Equatorial Pacific					
A238	from 00.0°N 140.0°W to 00.52°S 144.15°W	26-28/08/2008	3.81	-0.12	0.07
				-0.19	0.07
				-0.15	0.09
				-0.19	0.07
			<i>Mean</i>	<i>-0.16</i>	<i>0.06</i>
A243	from 01.02°N 154.60°W to 01.31°S 155.00°W	31/08-01/09/2006	2.28	0.43	0.07
A252	from 02.02°N 180.00°E to 01.22°S 178.16°E	09-11/09/2006	0.99	0.26	0.07
A259*	from 01.48°N 167.31°E to 01.06°N 164.59°E	16-17/09/2006	0.38	0.27	0.15
Bismarck Sea					
A266*	from 02.32°S 153.56°E to 01.18°N 146.34°E	23-25/09/2006	5.56	0.35	0.07
A269*	from 01.18°N 146.33°E to 03.21°S 143.52°E	26-28/09/2006	0.54	0.38	0.08

245 3.1. SEAWATER IRON CONCENTRATIONS

246 Dissolved Fe and Particulate Fe concentrations ranged from 0.05 to 1.04 nmol kg⁻¹ and
247 from 0.14 to 4.27 nmol/kg, respectively (Table 1). This range is commonly observed in the
248 open ocean [*De Baar and De Jong, 2001; Johnson et al., 2002; Frew et al., 2006*]. Profiles
249 displayed the following pattern: i) Concentrations of DFe and PFe decreased from the western
250 part (Figure 4a), to 140°W (Figure 4b). ii) Lowest concentrations were found near the surface
251 (in general the chlorophyll maximum) where biological uptake depletes the concentration of
252 the bioavailable Fe. iii) For most stations, the DFe and PFe concentrations increased rapidly
253 between surface and the first 300 m, and then there was no systematic behavior, the
254 concentrations increased or decreased or remained constant, depending on the phase and or
255 the station. At around ~200m, the EUC depth, there was an concentration increase, except for
256 station 1. Stations 15 and 3 (180°E and 140°W, 2°S) and station 13 (180°E, 2°N) were the
257 only profile of DFe that displayed typical “nutrient like” profiles of the open ocean. The
258 particulate fraction represented on average 76% of the total Fe in western stations, between
259 station 26 and station 15. At 140°W (station 1, 2 and 3), PFe represented 56% of total Fe.

260 *Slemons et al.*, [2010, 2012] measured during the same cruise the DFe and PFe
261 concentrations by FIA. All data were of the same order of magnitude and ranged similarly.
262 However, our data are almost systematically slightly lower (with a mean difference of
263 0.35±0.44 nM for DFe and 0.35±0.90nM for PFe). In addition, our DFe data are in good
264 agreement with data previously published in the same area [*Nakayama et al., 1995; Coale et*
265 *al., 1996; Gordon et al., 1997; Kaupp et al., 2011*]. Data of PFe concentrations are very rare
266 in the Equatorial Pacific. Values of station 1 and 3 are in good agreement with previous works
267 at 140°W where total particulate Fe concentrations have been measured between 0.1 and 0.4
268 nM [*Gordon et al., 1997*].

269

270

3.2. SEAWATER IRON ISOTOPIC COMPOSITIONS

271

272

273

274

275

276

277

278

The isotopic signatures of dissolved Fe ($\delta^{56}\text{DFe}$) and particulate Fe ($\delta^{56}\text{PFe}$) ranged from -0.25 to 0.79 ‰ and from -0.56 to 0.48‰ (Table 1). Few studies have investigated the isotopic composition of DFe in the open ocean. The $\delta^{56}\text{DFe}$ values presented here are in the same range of values than those previously published, from -0.13 to +0.32‰ in south Atlantic [Abadie *et al.*, submitted; Lacan *et al.*, 2008] and from +0.14 to 0.74‰ in the North Atlantic near Bermuda [John and Adkins, 2012; Conway and John, 2014]. This work is one of the three only data set reporting isotopic signature of Fe in the suspended particles and in dissolved fraction in open ocean [Radic *et al.*, 2011; Abadie *et al.*, 2014].

279

280

281

282

283

284

285

The $\delta^{56}\text{DFe}$ decreased most of the time from the surface towards the subsurface. At the depth of the EUC and/or upstream currents, the $\delta^{56}\text{DFe}$ were around 0.4‰. Note the same value of $\delta^{56}\text{DFe}$ for stations 1, 2 and 3 around 115m (0.28, 0.25 and 0.30‰, Fig. 3c). At this depth approximately, profiles of $\delta^{56}\text{PFe}$ show the highest inter-station variations, from -0.52 to 0.41‰. Then with depth, for all stations the isotopic signal of DFe appears to be stabilizing between the crust value and 0.40‰. From depth of 400m to 1000m, the $\delta^{56}\text{PFe}$ values were very close to the crust value, with a mean value of 0.05‰ (2SD = 0.20‰, n=20).

286

3.3. AEROSOLS IRON ISOTOPIC COMPOSITION

287

288

289

290

291

292

293

294

The areas where these aerosols were collected are characterized by low dust depositions compared to other area of the global ocean. Models suggest that the equatorial Pacific receives $0.2 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ of dust compared to $5 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in the tropical Atlantic [Jickells *et al.*, 2005]. During the EUCFe cruise, atmospheric iron deposited on the ocean surface has been estimated from aerosol samples as lower than $5 \mu\text{mol}(\text{Fe}) \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (or $0.1 \text{ g}(\text{Fe}) \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) in the equatorial Pacific [Johansen and Shank, 2008]. Dust deposition is thus very low in this area. In the Bismarck Sea, this flux is more important and reaches up to $700 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (or $2 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$).

295 Aerosols display variable isotopic composition of Fe, ranging from -0.16 ± 0.06 to
296 $0.47 \pm 0.08\%$ (Table 2). The aerosols sampled along the equator and in the Bismarck Sea
297 have a similar heavy signature, from 0.26 to 0.43‰. Dusts in the North Pacific part of the
298 cruise present a more variable signature, but still positive from 0.14 to 0.47‰. It is noted that
299 throughout the equatorial Pacific, except for one sample, the $\delta^{56}\text{Fe}$ is homogeneous with a
300 mean value of $0.30 \pm 0.23\%$ (2SD, $n = 7$). A single sample differs from the others, the
301 southeastern most one, with the lightest value, $\delta^{56}\text{Fe} = -0.16 \pm 0.06 \%$ (2SD, $n=4$). Overall,
302 this is the largest range of values reported so far for aerosols in the literature.

303 At first glance, this large range of values found in the Equatorial Pacific was
304 surprising. Data were therefore checked again in detail to verify that there was no
305 contamination or any problem during measurements. Filtration step does not induce a
306 fractionation of Fe in water [*Irina et al.*, 2013], thus filtration of air mass does not probably
307 induce a fractionation. As described in section 0, the entire analytical procedure (blanks,
308 yields, replicates, mass bias correction, interferences) was validated. Except for one sample,
309 the data are homogeneous throughout the region. Furthermore, low deposition rates measured
310 [*Johansen and Shank*, 2008] suggest that samples have not been contaminated by ship
311 smokes. We have therefore a strong confidence in the data presented in this study.

312 Until now, atmospheric dusts were thought to have the crust isotopic signature [*Beard*
313 *et al.*, 2003a; *Waeles et al.*, 2007]. Previous studies have focused on the continental desert
314 dust signature [*Fantle and DePaolo*, 2004; *de Jong et al.*, 2007; *Waeles et al.*, 2007],
315 continental aerosols and soils [*Beard et al.*, 2003b]. In the Bismarck Sea, aerosols were
316 recently found heavier than the continental crust ($\delta^{56}\text{Fe} = 0.33 \pm 0.11\%$, [*Labatut et al.*,
317 2014]). These values are similar to most of those of the present study. Along the Bermuda
318 coast, fine particles ($< 2.5\mu\text{m}$) may sometimes have a light isotopic composition, notably
319 when they have come from the American continent (in contrast when they came from Sahara,
320 and they presented a crustal signature, [*Mead et al.*, 2013]).

321 Now, we attempt to explain why almost all aerosols are enriched in heavy isotopes
322 above the equatorial Pacific compared to aerosols in the Atlantic Ocean. Two assumptions
323 were explored: i) this heavy isotopic signature is due to the nature of the source (volcano
324 ashes or anthropogenic aerosols), ii) this heavy isotopic signature is due to fractionations.

325 **i)** The heavy isotopic signature measured throughout the equatorial Pacific could be suspected
326 to originate from volcanic ashes (there are many active volcanoes around the Bismarck Sea)
327 or from anthropogenic pollution. *Labatut et al.* [2014] have excluded the contributions of
328 these two potential sources. They argued that volcanic ashes may have a signature similar to
329 runoff from volcano flanks measured in their study (0.07 ± 0.03 ‰, 2SD, n=2), or a value
330 similar to basalt [*Poitrasson, 2006b; Craddock et al., 2013; Teng et al., 2013*], i.e. the
331 continental crust value. Measurements of $\delta^{56}\text{Fe}$ of volcanic ashes would be necessary to
332 confirm this hypothesis. They also excluded that this heavy signature is due to the
333 anthropogenic pollution given the very low demography of the surroundings lands (such as
334 Papua New Guinea) [*Brunskill, 2004*]. In addition, back trajectories presented in Figure 5
335 reveal that despite the fact that sampled air mass had different origin (including anthropogenic
336 area as North America or Indonesia, or not as the southwest equatorial Pacific), the isotopic
337 compositions of Fe are similar (Figure 3). It is then unlikely that this heavy isotopic signature
338 would be explained by anthropogenic pollution.

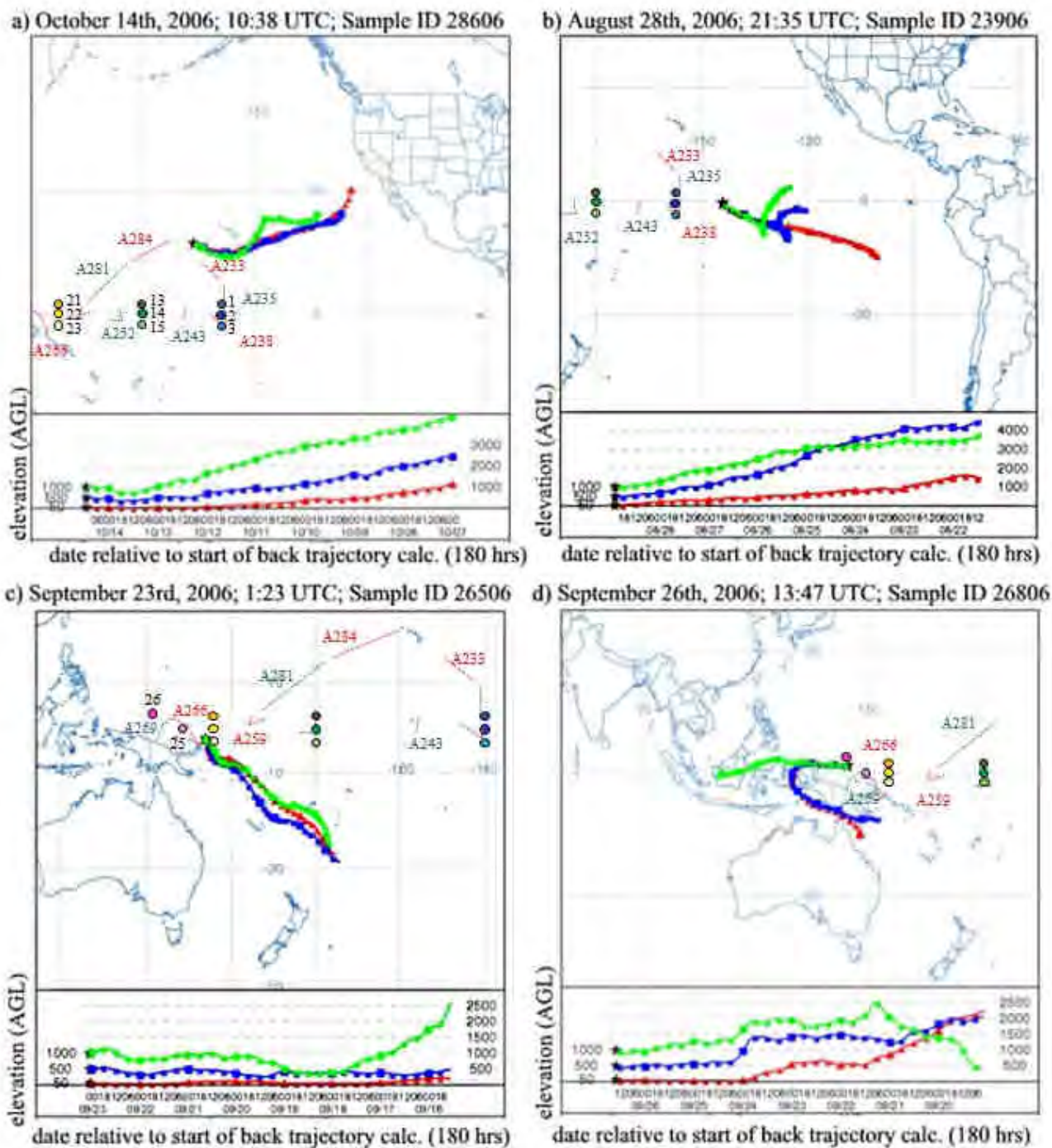
339 **ii)** At their origin, when aerosols are formed by continental erosion, it is very likely that they
340 have imprinted the isotopic composition of the crust, whether in Africa or in Pacific islands.
341 And the heavy isotopic signature measured throughout the equatorial Pacific could be due
342 either to fractionations during aerosols transport and/or either to a difference of mineralogy
343 implying a different ability to be fractionated :

344 - The air mass back trajectories (Figure 5) obtained from models [*Johansen and Shank, 2008*]
345 show that aerosols sampled in our study would be transported on thousands of kilometers
346 above the ocean. However, aerosols in the Atlantic ocean were sampled close to continental

347 coasts [*Beard et al.*, 2003a; *Fantle and DePaolo*, 2004; *de Jong et al.*, 2007; *Waeles et al.*,
348 2007]. Our aerosol samples would probably browse a larger distance between their formation
349 and their deposition than aerosols of the Atlantic. So the aerosols from equatorial Pacific
350 could have likely undergone more transformations during their transport, implying an
351 enrichment of heavy isotopes. However, if this hypothesis is true, Fe isotopic composition of
352 aerosols sampled above the central Pacific should be heavier than samples sampled close to
353 the coasts (i.e. in the Bismarck sea, [*Labatut et al.*, 2014]), but we do not observe this trend.

354 - Aerosols sampled in the equatorial Pacific seem originated from tropical area and from
355 Pacific islands (Figure 5), whereas aerosols sampled in the Atlantic ocean originate from the
356 Sahara desert [*Beard et al.*, 2003a; *Fantle and DePaolo*, 2004; *de Jong et al.*, 2007; *Waeles et*
357 *al.*, 2007]. Given this different origin, the chemical composition of these two types of aerosols
358 is probably different. Aerosols originated from Sahara have a felsic composition with quartz
359 [*Moreno et al.*, 2006], and aerosols from Pacific are probably basaltic. The basaltic materials
360 are more soluble than quartz [*Berger et al.*, 1988]. So the proportion of labile Fe could be
361 more important for aerosols from the equatorial Pacific compared to the Atlantic, which
362 would facilitate the modification of their isotopic signature.

363 The difference in mineralogy, leading to a difference of ability to be fractionated, seems the
364 most likely hypothesis to explain the differences in isotopic composition between the two
365 basins. During their transport above the ocean, aerosols have undergone various
366 transformations. The involved processes have induced an enrichment of heavy isotopes (or a
367 loss of light isotopes). The iron at the surface of aerosols could likely undergo photoreduction,
368 inducing production of reduced Fe, isotopically light [*Beard et al.*, 1999, 2003a]. If during
369 their transport this light reduced Fe is lost (e.g. by leaching), the remaining Fe in the aerosols
370 would be heavier. However, additional information about samples is necessary to understand
371 what happening, particularly with regard to the processes that aerosols undergo in the air
372 column.



373

374 **Figure 5.** Representative Air Mass Back trajectories [Johansen and Shank, 2008]. Sampling
 375 transects of aerosols and station locations are also presented (see Figure 3 and Figure 2).

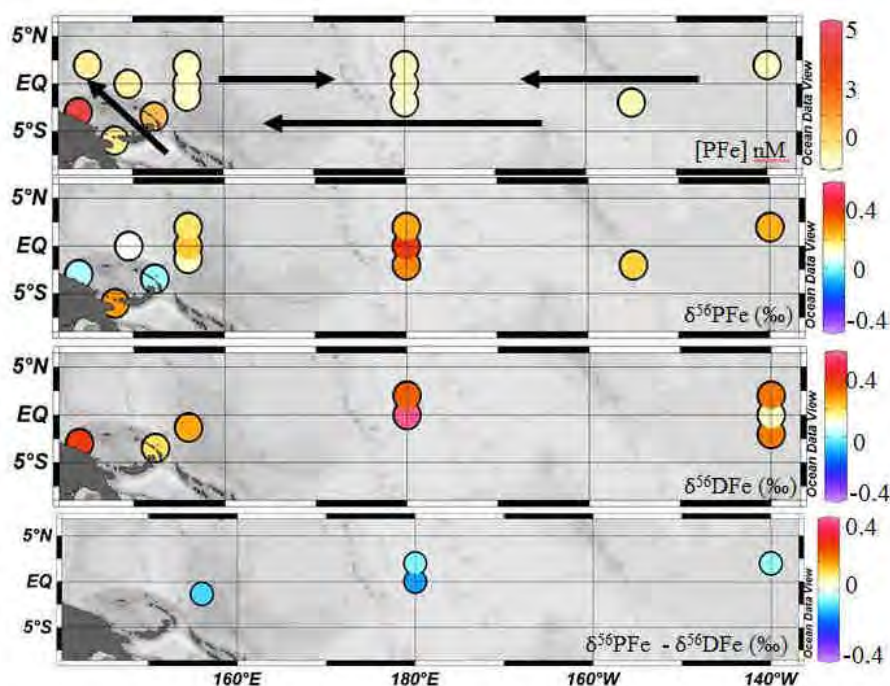
376

377 Sample A238, located in the southern part of the Pacific around 140°W stands out by a
 378 slightly light isotopic composition of $-0.16 \pm 0.06\text{‰}$ (Figure 3). The air mass back-trajectories
 379 (Figure 5) suggest that aerosols collected in this sample originate from the South Pacific or

380 South American coast. This sample has probably an origin quite distinct from the others.
 381 [Mead *et al.*, 2013] have also found light Fe in few aerosol samples ($\delta^{56}\text{Fe} = -0.5\text{‰}$), which
 382 they explain by biomass burning. The $\delta^{56}\text{Fe}$ in plant can be indeed 1.5‰ lighter than soil
 383 [Guelke and Von Blanckenburg, 2007; Blanckenburg *et al.*, 2009]. The slightly negative value
 384 found at station 3 could therefore be explained by aerosols emitted from biomass burning in
 385 South America.

386 3.4. BIOLOGICAL UPTAKE

387 The present dataset allows estimating potential isotopic fractionation during primary
 388 production. Figure 6 displays the Fe concentrations and isotopic composition in the layer of
 389 chlorophyll maximum (Figure 6).



390
 391 **Figure 6.** From the top down, concentration of Particulate Fe, isotopic composition of
 392 particulate and dissolved Fe, and, only for samples located in open ocean area, difference
 393 between isotopic signature of particulate and dissolved Fe in the layer of chlorophyll
 394 maximum. Data from stations in the Bismarck Sea are from *Labatut et al.* [2014].

395 In order to see to what extent the PFe sampled in the chlorophyll maximum could be
 396 considered as reflecting phytoplanktonic Fe, the fraction of lithogenic matter was estimated
 397 in the particles. During the analytical procedure, concentrations of aluminum (Al) and
 398 titanium (Ti) were measured (see Table S1 in Supplementary Material). Al and Ti can be used
 399 as lithogenic tracers [Murray *et al.*, 1993; Frank *et al.*, 1995; McManus *et al.*, 1999; Cardinal
 400 *et al.*, 2001]. The concentration of lithogenic iron [PFe]_{lithogenic} in the particles is defined by
 401 the following equation:

$$402 \quad [\text{PFe}]_{\text{lithogenic}} = [\text{PAI}]_{\text{measured}} - \left(\frac{[\text{PFe}]}{[\text{PAI}]} \right)_{\text{reference material}} \quad (\text{Equation 1})$$

403 where [PAI]_{measured} is the concentration of Al measured in particles and
 404 [PFe]/[PAI]_{reference material} is the ratio in a reference lithogenic material. This value was chosen
 405 as follows. From the coastal area of Papua New Guinea to 180°E, given that the surface flow
 406 was eastwards, the reference material composition was estimated as the mean of the igneous
 407 rocks of the Papua New Guinea area, with Al/Ti, Al/Fe and Ti/Fe equal to 20.34, 7.63 and
 408 0.36 respectively [e.g. Woodhead and Johnson, 1993; Woodhead *et al.*, 1998, p.19; Müller *et al.*,
 409 *et al.*, 2003; Sinton *et al.*, 2003]. At 140°W, given that the surface flow was westwards, the
 410 reference material was estimated from the igneous rocks of Galapagos Islands, with Al/Ti,
 411 Al/Fe and Ti/Fe equal to 7.98, 6.52 and 0.82, respectively [e.g. Engel and Chase, 1965;
 412 Cullen *et al.*, 1989; Allan and Simkin, 2000]. The amount of authigenic iron (Fe_{authigenic}) is
 413 defined as the difference between PFe_{total} and PFe_{lithogenic}. In the layer of chlorophyll
 414 maximum, PFe is constituted on average 87% of authigenic Fe (Table S1). In the chlorophyll
 415 maximum away from lithogenic inputs of Fe, the authigenic material is supposed be constitute
 416 mainly by organic material. The lithogenic PFe is assumed characterized by the crust
 417 signature $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{lithogenic}} = 0.07 \pm 0.02 \text{ ‰}$ (Poitrasson, 2006). Assuming the mass conservation,
 418 $\delta^{56}\text{PFe}_{\text{organic}}$ can be estimated removing the lithogenic fraction, with the following equation:

$$419 \quad [\text{PFe}]_{\text{organic}} \cdot \delta^{56}\text{PFe}_{\text{organic}} = [\text{PFe}] \cdot \delta^{56}\text{PFe} - [\text{PFe}]_{\text{lithogenic}} \cdot \delta^{56}\text{PFe}_{\text{lithogenic}} \quad (\text{Equation 2})$$

420 where [PFe] and $\delta^{56}\text{Fe}$ are the measured particulate Fe concentration the isotopic composition.
 421 In first approximation, this organic matter is assumed constituted entirely of autotroph
 422 species. In addition, in the open ocean, i.e. away from sources of Fe (so from 156°E toward
 423 eastern equatorial Pacific in this study), it is possible to assume that into the chlorophyll
 424 maximum layer during the Fe biological uptake, the transfer of Fe is mainly from the
 425 dissolved pool to the particles pool. If the chlorophyll maximum layer is assumed in a steady
 426 state, the fractionation during biological uptake can be estimated as the difference between the
 427 product (the particulate organic Fe) and the substrate (the bioavailable dissolved Fe, equation
 428 3).

$$429 \quad \Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFeOrganic-DFe}} = \delta^{56}\text{PFe} - \delta^{56}\text{DFe} \text{ (Equation 3)}$$

430 The fractionation induced by biological uptake is estimated on average
 431 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFeOrganic-DFe}} = -0.11 \pm 0.10 \text{ ‰}$ (2SD, n=4). This result is illustrated in Figure 6 which
 432 shows that PFe is systematically lighter than DFe. Biological uptake seems to take up
 433 preferentially light isotopes and therefore to produce slightly lighter PFe than available DFe.
 434 This slight fractionation is similar to the first estimation $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFeOrganic-DFe}} = -0.19 \pm 0.15 \text{ ‰}$
 435 for the equatorial Pacific [*Radic et al.*, 2011], and comparable to estimations in the subtropical
 436 domain of the Southern Ocean, $|\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe organic-DFe}}| < 0.48 \text{ ‰}$ [*Lacan et al.*, 2008] and
 437 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe organic-DFe}} = -0.19 \pm 0.10 \text{ ‰}$ [*Abadie et al.*, 2014]. On the other hand, a positive
 438 fractionation has been suggested in two areas, in the Weddell Gyre, this fractionation would
 439 be $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe organic-DFe}} = 0.18 \pm 0.15 \text{ ‰}$, and in the North Atlantic, although based on DFe data
 440 only, a small positive fractionation has been hypothesized (Conway et al 2014). This
 441 fractionation difference could reflect a regional difference (and so a difference of species).
 442 Despite this difference, the fractionation induced by biological uptake remains small on the
 443 overall.

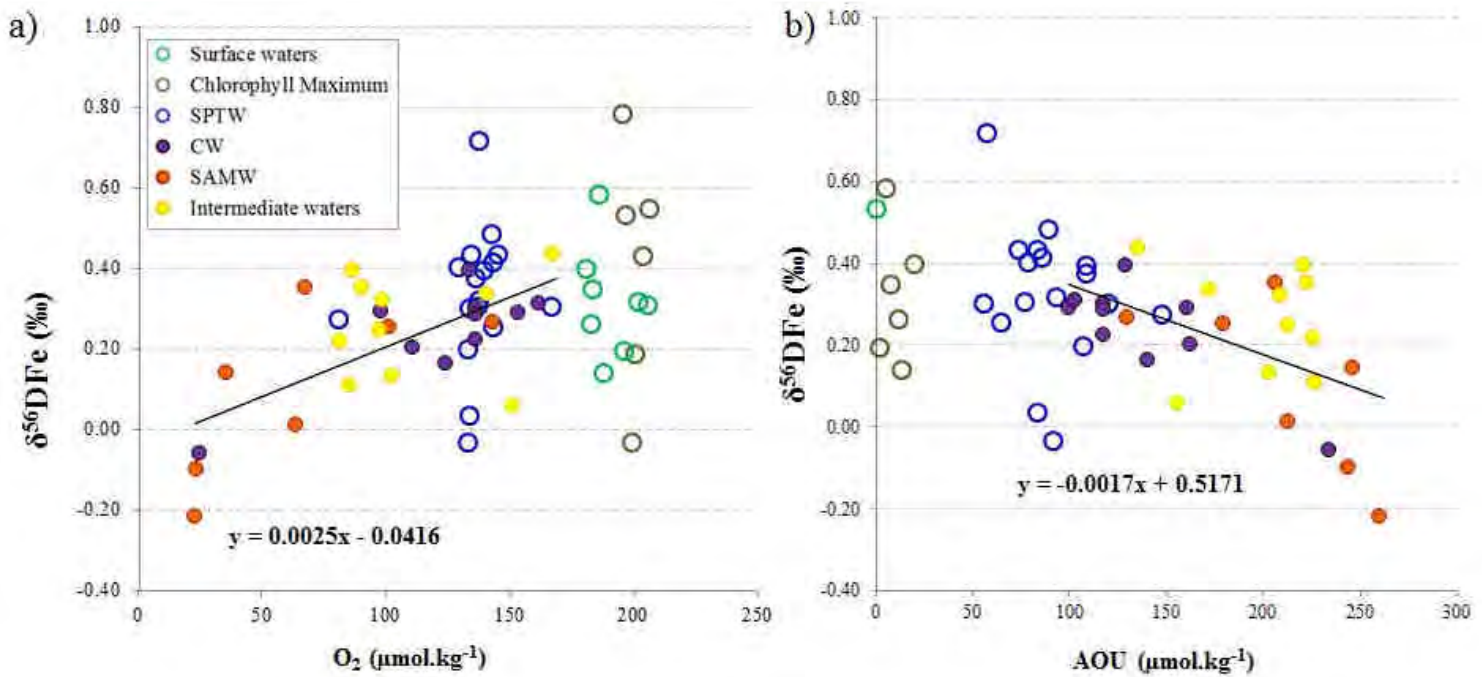
445 The $\delta^{56}\text{DFe}$ values are presented in Figure 7 as a function of the oxygen concentration, for
446 all our samples. The correlation coefficient is highly significant: $r = 0.5$ ($n=76$, $p < 0.001$). A
447 relationship seems therefore to link dissolved Fe isotopes with oxygen. The richer in oxygen
448 the seawater is, the heavier the $\delta^{56}\text{DFe}$. The oxygen concentration distribution in ocean is
449 firstly controlled by temperature, then by biological processes, as photosynthesis and
450 remineralization. In surface layers, many biological processes occur, so we estimated the
451 correlation coefficient in deeper layers where remineralization would be the only biological
452 process occurring. Therefore, in the following, the three upper layers, the surface, the
453 maximum chlorophyll and the South Pacific Tropical Water (SPTW) are excluded. In deeper
454 layers, the correlation coefficient becomes more significant, $r = 0.7$ ($n=27$, $p < 0.001$). Note
455 that the anti-correlation between $\delta^{56}\text{DFe}$ and the Apparent Oxygen Utilization (AOU, Figure
456 7) was lower but it was significant, $r = -0.5$ ($n=27$, $p < 0.01$).

457 The highest correlation between the isotopic signature of DFe and the oxygen
458 concentrations suggests firstly that the isotopic Fe cycle would be linked to the oxygen cycle,
459 notably through the redox processes. Towards the deeper layers where oxygen concentrations
460 decrease, the processes of Fe reductive dissolution would be involved. However, previous
461 studies have shown that there has no correlation in the water column between Fe^{II} , Fe^{III} and
462 the Fe isotopes [*Abadie et al.*, 2014].

463 The anti-correlation between DFe isotopes and AOU is lower than correlation of isotopic
464 signature of DFe with oxygen, but it is significant. This fact suggests that the remineralization
465 would impact the isotopic signature of dissolved Fe (and in a same time, the oxygen
466 concentrations explaining the correlation of oxygen with DFe isotopes). The decrease of DFe
467 isotopic composition when the AOU increases (Figure 7) could be explained by two
468 hypotheses: either the particulate organic material is lighter than the dissolved iron; and/or the
469 organic Fe degradation by bacteria induces an isotopic fractionation of Fe, the light isotope Fe

470 being preferentially released from particulate organic matter. The remineralization in the
471 water column is the degradation of organic matter by bacteria. This process might look like to
472 the reductive processes that occur into the sediments and that releases dissolved Fe lighter
473 than the particles in pore waters [Wiederhold *et al.*, 2006]. Then the remineralization might be
474 considered as reductive dissolution, and could probably release light dissolved Fe, and thus
475 could explain the correlation observed here.

476 No correlation is found between PFe isotopic composition and oxygen concentration is not
477 significant ($r = 0.3$, $p > 0.001$). Therefore, the decrease of oxygen concentration, or the
478 remineralization, does not seem to impact the isotopic composition of particulate Fe. This
479 could be explained in two ways. Either remineralization does not fractionate Fe. This would
480 imply that the negative isotopic imprints observed in the dissolved phase result from the fact
481 the particles are initially lighter than DFe: for 80% of the samples it is indeed the case (the
482 mean difference between $\delta^{56}\text{PFe}$ and $\delta^{56}\text{DFe}$ for all the samples is -0.19 ± 0.22 ‰, 1SD, $n=35$,
483 Table 1). Alternatively, assuming that remineralization does fractionate Fe isotopes, the PFe
484 concentration being on average 3.5 times larger than the DFe concentrations in deeper waters
485 (Table 1), a reservoir effect could explain the fact that this process has a significant impact on
486 DFe but not on PFe.

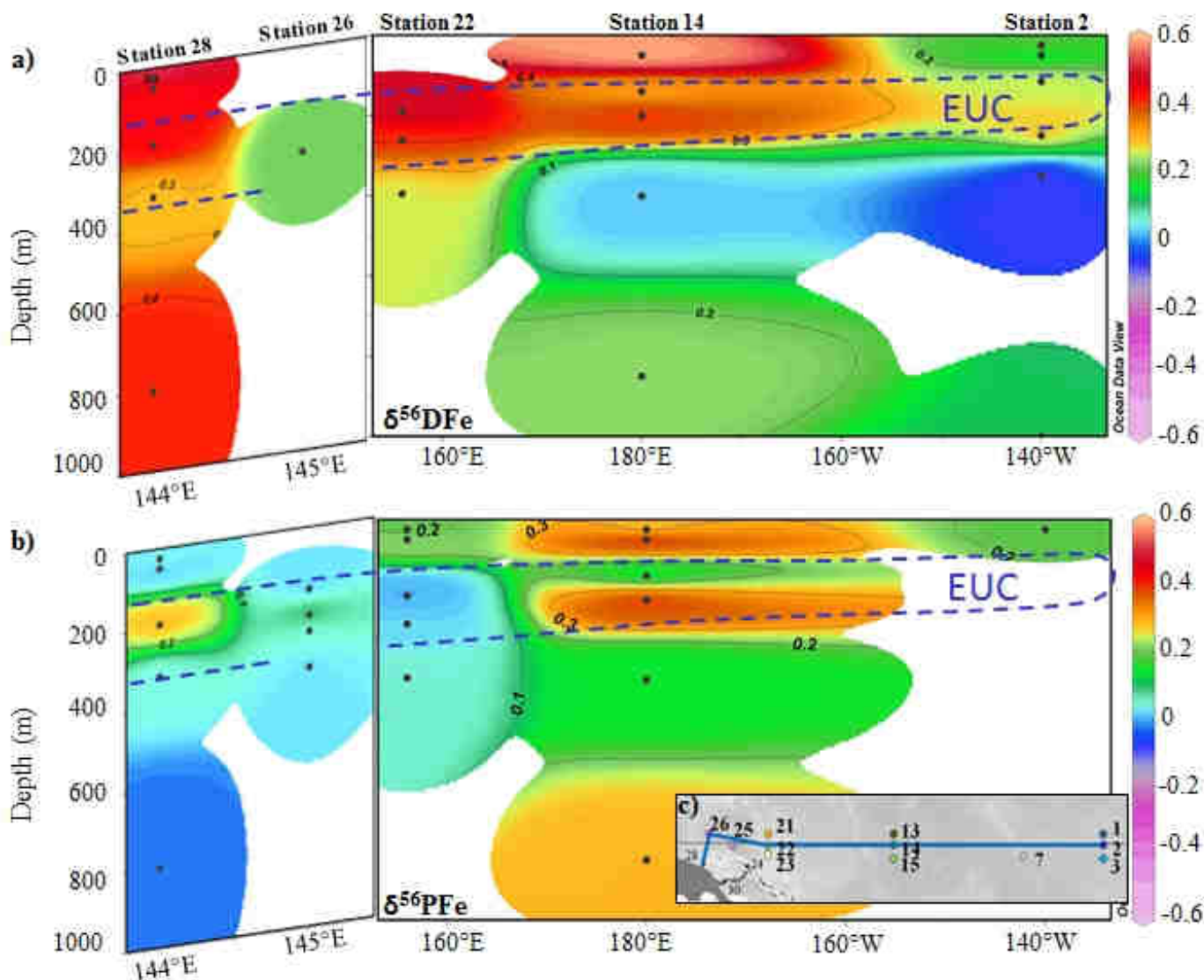


488 **Figure 7.** Dissolved Fe isotopic composition (‰) as a function of **a)** oxygen concentration
 489 ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$) and **b)** Apparent Oxygen Utilization (AOU, $\mu\text{mol.kg}^{-1}$). Each color represents one
 490 layer. In green, the surface and Chlorophyll maximum layers, in blue the South Pacific
 491 Tropical Water (SPTW), in purple the Central Water (CW), in orange the Subantarctic Mode
 492 Water (SAMW) and in yellow the intermediate waters. The linear regressions are plotted just
 493 for deeper layers (CW, SAMW and intermediate waters).

494 **3.6. SIGNAL PROPAGATION WITHIN THE EUC FROM PAPUA NEW GUINEA TO THE**
 495 **OPEN OCEAN.**

496 In this section, the evolutions of the Fe isotopic signatures within the EUC, around
 497 200m depth, from the PNG area (discussed by *Labatut et al.* [2014]) to the open ocean are
 498 discussed. To visualize those evolutions, signals of DFe and PFe, along the main flow,
 499 between the station 28 close to Papua New Guinea and station 2 in the open ocean, are
 500 presented in Figure 8. This section first follows the New Guinea Coastal Undercurrent
 501 (Station 28), then interest station 26, slightly north of the Equator at the exit of the Halmahera
 502 Eddy, then joins the Equator all the way from station 22 to station 2 at 140°W. This section
 503 allows us to follow the heavy isotopic signal, provided along the Papua New Guinea coast by
 504 continental runoff and non-reductive release [*Labatut et al.*, 2014]. The figure shows that the

505 signal is almost unmodified (it ranges from 0.45 to $0.29 \pm 0.07\%$ for DFe and from 0.29 to
 506 0.44 ± 0.07 for PFe) all along this way, that is over more than 4000 km.



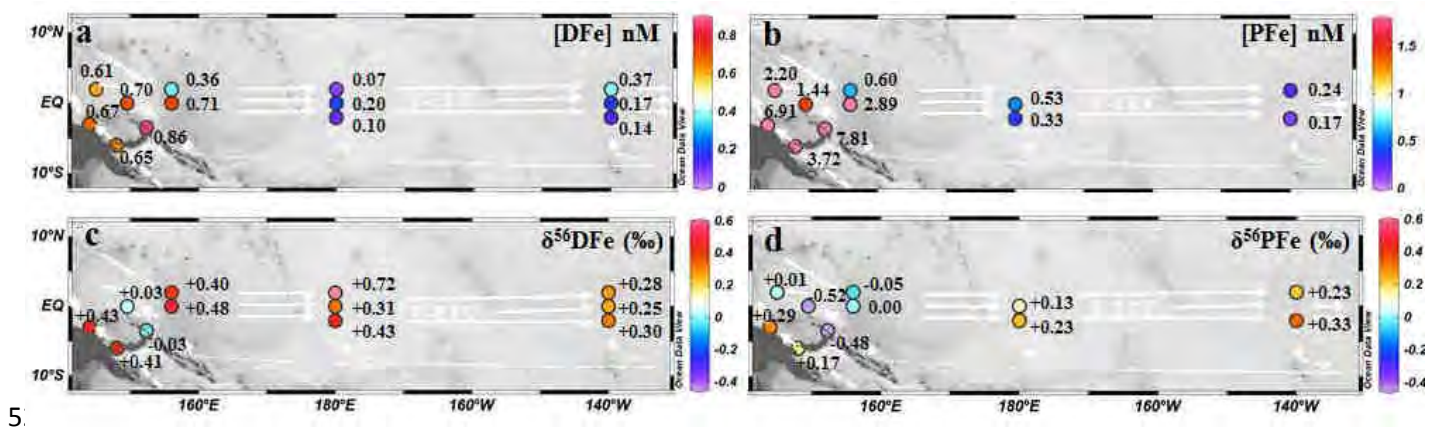
507
 508 **Figure 8.** Sections of isotopic composition of **a)** dissolved Fe ($\delta^{56}\text{DFe}$) et **b)** of particulate Fe
 509 ($\delta^{56}\text{PFe}$), between station 28 and 26, and along the equator. Black dots represent our samples.
 510 c) The blue line represents the section transect.

511
 512 Two main water masses flow in the EUC, the South Pacific Tropical Water and the
 513 Central Water.

514 **Propagation in South Pacific Tropical Water (SPTW).** The SPTW is a water mass with a
 515 density between 24.3 and 25.3 kg/m^3 originating from the subduction of surface waters in the

516 tropical South Pacific [*Tsuchiya et al.*, 1989], first carried by the South Equatorial Current
 517 (SEC, Pour bien faire tu devrais fusionner tes figures 1 et 2.

518 Figure 1), then carried by the NGCU along the Papua New Guinea and finally carried by the
 519 upper EUC. This circulation is schematized in Figure 9 together with the concentrations and
 520 isotopic compositions of dissolved and particulate Fe in this water mass. Dissolved and
 521 particulate Fe concentrations decrease toward the Eastern Pacific into this layer. These
 522 decreases are more pronounced between Papua New Guinea and 180°E than between 180°E
 523 and 140°W (for DFe, there is no decrease between 180° et 140°W).



525 **Figure 9.** Concentrations of dissolved Fe (a) and particulate Fe (b), isotopic compositions of
 526 dissolved Fe (c) and particulate Fe (d), for the SPTW ($\sigma_{\theta}= 25.0 \text{ kg.m}^{-3}$), Current pathways for
 527 this density level are from *Grenier et al.* [2013]. They are represented by white arrows.
 528 Dashed arrows represent westward current and full arrows represent eastward current. The
 529 error bar of $\delta^{56}\text{Fe}$ is $\pm 0.07\%$. Data of stations in the Bismarck Sea are from *Labatut et al.*
 530 [2014].

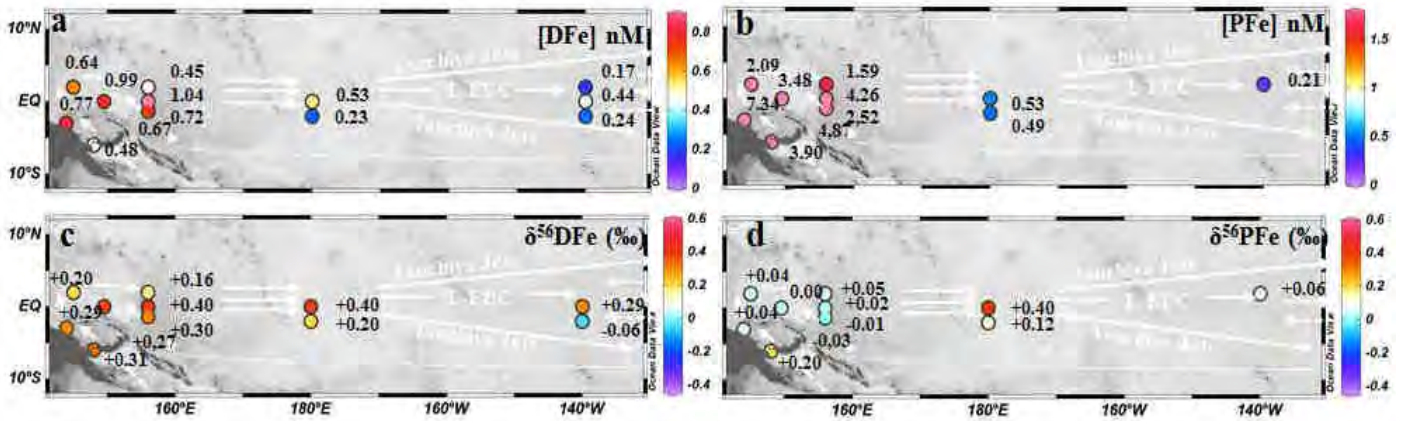
531 *Labatut et al.* [2014] have suggested that in the SPTW, dissolved Fe is enriched by a
 532 non-reductive release from resuspended particles from margin sediments along the Papua
 533 New Guinea (characterized by a slightly heavy Fe isotopic signature), and that along the New
 534 Ireland coast, DFe could be supplied by hydrothermal activity (characterized by a light
 535 isotopic composition of Fe). A striking feature of the isotopic data is the similar $\delta^{56}\text{DFe}$ and
 536 $\delta^{56}\text{PFe}$ between station located along the New Ireland coast (station 24, Figure 2) and the first

537 one along the equator (station 25, Figure 2), signal which stands out from the others by a
538 much lighter value (Figure 2 Figure 8c and d). This clearly suggests that the station 24 waters
539 reach station 25, which could not be evidenced from other tracer from that cruise.

540 However, the negative signal of stations 24 and 25 is not carried to the next station
541 along the equator, station 22 (Figure 2, 8c, d). Indeed, at station 22 and station located at the
542 same longitude 156°E, at 2°N, station 21 (Figure 2), DFe isotopes display a slightly positive
543 signature as found along the New Guinea coast, stations 30 and 28, (Figure 8c). In addition
544 station 26, located slightly north of the Equator displays a PFe signature similar to that of
545 station 22 and 21. This confirms that the EUC waters reach the equator after having transited
546 through the Halmahera Eddy north of the Equator, thereby bypassing station 25 (north of it).

547 Along the equator, while concentration of DFe decreased (from 0.71 nmol/kg at
548 station 25 to 0.17 nmol/kg at station 3) toward the HNLC area, the isotopic composition
549 decreased too (from +0.48‰ to +0.25‰). In contrast, while PFe concentration decreased
550 between these two stations (from 2.89 nmol/kg to 0.24 nmol/kg), its isotopic composition
551 increased (from 0.00‰ to +0.23‰). The mixing estimations based on density and salinity
552 data suggest that this water mass was isolated and has undergone little mixing. Assuming that
553 the water located at the equator comes from the upstream station at the equator and not from
554 stations located at 2°N and 2°S, or from upper or deeper water masses, the observed isotopic
555 variations for both DFe and PFe should result from fluxes between the two phases. These
556 fluxes may favor the transfer of light Fe isotopes to the dissolved fraction (e.g. dissolution,
557 desorption and/or remineralization), or they may favor the transfer of heavy isotopes from the
558 dissolved fraction to the particles (e.g. precipitation and/or adsorption). These isotopic
559 variations are small, (0.46‰ for DFe and 0.28‰ for PFe), compared to the contrasts between
560 the different signatures of the different water masses (0.04‰ for DFe and 1.05‰ for PFe), so
561 that they still allow tracking the SPTW over 4000 km. In other words these small
562 variations do not prevent us use Fe isotopes as a tracer of Fe sources in the open ocean.

563 **Propagation in Central Water.** Central waters flow under the SPTW, in the Lower-
564 EUC. It is a mixing of waters from the northern and southern subtropical fronts, and it is
565 characterized by a potential density between 25.2 and 26.4 kg/m³ [Pickard and Emery, 1990;
566 Tomczak and Godfrey, 2003]. Distributions of concentrations and isotopic compositions of
567 dissolved Fe and particulate Fe in Central Water are presented in Fig. 10. Concentrations of
568 PFe and DFe decreased toward the eastern equatorial pacific, from 1.04 nmol/kg to
569 0.44 nmol/kg for DFe in the equator, and from 4.26 nmol/kg to 0.21 nmol/kg for PFe. At
570 station 3, isotopic signature of DFe was lighter than DFe in other stations ($\delta^{56}\text{DFe} =$
571 $-0.06 \pm 0.08\text{‰}$). This difference was probably due to a different origin. The ADCP data
572 indeed have shown a weak eastward current
573 (<http://www.ocean.washington.edu/cruises/KiloMoana2006/>), and the eastern origin was
574 confirmed by isotopic measurements of dissolved neodymium [Grenier *et al.*, 2013]. This
575 slightly negative isotopic signature could be attributed at waters flowing through the Oxygen
576 Minimum Zone of the Southwest Pacific. For the other stations, as in the SPTW, but less
577 markedly, isotopic composition of DFe seems to become slightly lighter (from $0.40 \pm 0.08 \text{‰}$
578 to $0.29 \pm 0.08\text{‰}$) whereas the signature of PFe seems to become heavier (from $0.02 \pm 0.08 \text{‰}$
579 to $0.40 \pm 0.08 \text{‰}$). Thus, PFe and DFe isotopes seem to have the same behavior as in the
580 water mass above, the SPTW. Similar processes are probably involved i.e. transfer of light Fe
581 isotopes during dissolution, desorption and/or reminéralisation, or transfer of heavy isotopes
582 during precipitation and/or adsorption, or a combination of all these processes. However, this
583 fractionation is always sufficiently small not to markedly modify the isotopic signature of the
584 source.



585

586 **Figure 10.** Concentrations of dissolved Fe (a) and particulate Fe (b), Isotopic compositions of
 587 dissolved Fe (c) and particulate Fe (d), for the CW ($\sigma_\theta = 26.3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), Current pathways are
 588 determined from *Grenier et al.* (2013). They are represented by white arrows. Dashed arrows
 589 represent westward current and full arrows represent eastward current. The error bar of $\delta^{56}\text{Fe}$
 590 is at least $\pm 0.07\text{‰}$. Data of stations in the Bismarck Sea are from [*Labatut et al.*, 2014].

591 CONCLUSIONS

592 In a previous study, Fe sources in the western part of the equatorial Pacific Ocean
 593 were studied [*Labatut et al.*, 2014]. Here, this first work was completed with data of dissolved
 594 and particulate Fe isotopes and concentrations in stations located in the open ocean area.
 595 Isotopic signatures of dissolved Fe ($\delta^{56}\text{DFe}$) and particulate Fe ($\delta^{56}\text{PFe}$) ranged from -0.25 to
 596 0.79 ‰ and from -0.56 to 0.48‰, respectively. Marine aerosols above the open ocean were
 597 also studied and displayed a more variable isotopic composition of Fe, from -0.16 ± 0.06 to
 598 $0.47 \pm 0.08\text{‰}$, than that previously reported.

599 In all marine aerosol samples, except one located in the western part of the equatorial
 600 Pacific section, the isotopic composition of Fe is enriched in heavy isotopes relative to the
 601 crustal value. This heavy isotopic composition of Fe is firstly due to the aerosol mineralogy
 602 (Fe more labile than in aerosols from the Atlantic), then leading to an isotopic fractionation
 603 caused by atmospheric processes undergone by the aerosols between their source and their
 604 deposition. These potential isotopic fractionations could be due to photoreduction and/or
 605 leaching in the atmosphere. One aerosol sample stands out by a slightly light isotopic

606 composition of $-0.16 \pm 0.06\%$. This slightly negative value could be explained by aerosols
607 emitted from biomass burning in South America.

608 In the chlorophyll maximum layer, particulate Fe (mainly authigenic) is systematically
609 lighter than dissolved Fe. Thus, biological uptake seems to take up preferentially light
610 isotopes, thereby producing slightly lighter PFe than bioavailable DFe, with a fractionation
611 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe-DFe}} = -0.11 \pm 0.10$ (2SD, n=4). While some other works suggest either fractionations
612 in the same direction or in the inverse one (preferential uptake of heavy Fe), this result
613 confirm that isotopic fractionation during phytoplankton uptake is small, of the order of a few
614 tenth of per mil [*Lacan et al.*, 2008; *Radic et al.*, 2011; *Abadie et al.*, 2014; *Conway and John*,
615 2014].

616 A linear correlation between the isotopic composition of DFe and the oxygen
617 concentrations ($r = 0.7$; $n=33$, $p < 0.001$) and an anti-correlation between DFe isotopes and
618 the AOU ($r = -0.5$; $n=27$, $p < 0.01$) were found in intermediate water. It would seem that
619 isotopic signature of DFe would be linked to the remineralization processes rather than
620 oxygen cycle (the remineralization impacts in the same time the oxygen concentrations,
621 explaining the correlation of oxygen with DFe isotopes). The remineralization seems to
622 produce lighter Fe isotopes: either because particulate organic Fe is lighter than dissolved Fe;
623 and/or because bacteria release preferentially light Fe from degradation of organic matter.

624 Within the EUC, isotopic fractionation seems to occur between particulate and
625 dissolved Fe, inducing lighter dissolved Fe and heavier particulate Fe . Those could be due to
626 processes of dissolution, desorption, precipitation and/or adsorption and/or remineralization.
627 However, as biological uptake and remineralization, the induced fractionation was too small
628 to markedly modify the isotopic signatures of sources. The data of dissolved and particulate
629 Fe suggested thus that an isotopic composition of Fe can be conserved, with minor
630 modifications, over at least 4000 km, and thus can be used to trace the fate of Fe sources into
631 the open ocean.

632 **ACKNOWLEDGES**

633 L. Shank is thanked for providing the aerosol samples. J. Chmeleff, F. Candaudap, and A.
634 LanzaNova are thanked for their support with the ICP-MS at the *Observatoire Midi-Pyrénées*.
635 The captain and the crew of the R/V Kilo Moana and especially the marine technicians G.
636 Foreman, and D. Fitzgerald are greatly acknowledged. The CNRS (French National Center
637 for Scientific Research) and the University of Toulouse are thanked for supporting this study.

638 **REFERENCES**

- 639 Abadie, C., F. Lacan, A. Radic, and F. Poitrasson (2014), Iron isotopes evidence different dissolved
640 iron sources in the intermediate and deep Ocean, *submitted to Nature Geoscience*.
- 641 Allan, J. F., and T. Simkin (2000), Fernandina Volcano's evolved, well-mixed basalts: Mineralogical
642 and petrological constraints on the nature of the Galapagos plume, *Journal of Geophysical*
643 *Research: Solid Earth*, 105(B3), 6017–6041, doi:10.1029/1999JB900417.
- 644 De Baar, H. J., and J. de Jong (2001), Distributions, sources and sinks of iron in seawater, *IUPAC*
645 *series on analytical and physical chemistry of environmental systems*, 7, 123–254.
- 646 Beard, B. L., and C. M. Johnson (2004), Fe Isotope Variations in the Modern and Ancient Earth and
647 Other Planetary Bodies, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1), 319–357.
- 648 Beard, B. L., C. M. Johnson, L. Cox, H. Sun, K. H. Nealson, and C. Aguilar (1999), Iron isotope
649 biosignatures, *Science*, 285(5435), 1889–1892, doi:10.1126/science.285.5435.1889.
- 650 Beard, B. L., C. M. Johnson, J. L. Skulan, K. H. Nealson, L. Cox, and H. Sun (2003a), Application of
651 Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe, *Chemical Geology*,
652 195(1), 87–117.
- 653 Beard, B. L., C. M. Johnson, K. L. Von Damm, and R. L. Poulson (2003b), Iron isotope constraints on
654 Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans, *Geology*, 31(7), 629–632.
- 655 Berger, G., J. Schott, and C. Guy (1988), Behavior of Li, Rb and Cs During Basalt Glass and Olivine
656 Dissolution and Chlorite, Smectite and Zeolite Precipitation from Seawater - Experimental
657 Investigations and Modelization Between 50-Degrees and 300-Degrees-C, *Chem. Geol.*,
658 71(4), 297–312, doi:10.1016/0009-2541(88)90056-3.
- 659 Blain, S., B. Queguiner, and T. Trull (2008), The natural iron fertilization experiment KEOPS
660 (KErguelen Ocean and Plateau compared Study): An overview, *Deep-sea research part ii-*
661 *topical studies in oceanography*, 55(5-7), 559–565, doi:10.1016/j.dsr2.2008.01.002.
- 662 Blanckenburg, F. von, N. von Wirén, M. Guelke, D. J. Weiss, and T. D. Bullen (2009), Fractionation
663 of Metal Stable Isotopes by Higher Plants, *ELEMENTS*, 5(6), 375–380,
664 doi:10.2113/gselements.5.6.375.
- 665 Boyd, P. W. et al. (2007), Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993-2005: Synthesis and Future
666 Directions, *Science*, 315(5812), 612–617.
- 667 Brunskill, G. J. (2004), New Guinea and its coastal seas, a testable model of wet tropical coastal
668 processes: an introduction to Project TROPICS, *Continental Shelf Research*, 24(19), 2273–
669 2295, doi:10.1016/j.csr.2004.08.001.

- 670 Bullen, T. D., A. F. White, C. W. Childs, D. V. Vivit, and M. S. Schulz (2001), Demonstration of
671 significant abiotic iron isotope fractionation in nature, *Geology*, 29(8), 699–702,
672 doi:10.1130/0091-7613(2001)029<0699:DOSAII>2.0.CO;2.
- 673 Cardinal, D., F. Dehairs, T. Cattaldo, and L. André (2001), Geochemistry of suspended particles in the
674 Subantarctic and Polar Frontal zones south of Australia: Constraints on export and advection
675 processes, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C12), 31637–31656,
676 doi:10.1029/2000JC000251.
- 677 Coale, K., S. Fitzwater, R. Gordon, K. Johnson, and R. Barber (1996), Control of community growth
678 and export production by upwelled iron in the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, 379(6566),
679 621–624.
- 680 Conway, T. M., and S. G. John (2014), Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic
681 Ocean, *Nature*, 511(7508), 212–215, doi:10.1038/nature13482.
- 682 Conway, T. M., A. D. Rosenberg, J. F. Adkins, and S. G. John (2013), A new method for precise
683 determination of iron, zinc and cadmium stable isotope ratios in seawater by double-spike
684 mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 793, 44–52.
- 685 Craddock, P. R., J. M. Warren, and N. Dauphas (2013), Abyssal peridotites reveal the near-chondritic
686 Fe isotopic composition of the Earth, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 365, 63–76,
687 doi:10.1016/j.epsl.2013.01.011.
- 688 Crosby, H., E. Roden, C. Johnson, and B. Beard (2007), The mechanisms of iron isotope fractionation
689 produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter*
690 *sulfurreducens*, *Geobiology*, 5(2), 169–189, doi:10.1111/j.1472-4669.2007.00103.x.
- 691 Cullen, A., E. Vicenzi, and A. R. McBirney (1989), Plagioclase-ultraphyric basalts of the galapagos
692 archipelago, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 37(3–4), 325–337,
693 doi:10.1016/0377-0273(89)90087-5.
- 694 Duce, R. A., and N. W. Tindale (1991), Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean,
695 *Limnology and Oceanography*, 36:8.
- 696 Elrod, V. A., W. M. Berelson, K. H. Coale, and K. S. Johnson (2004), The flux of iron from
697 continental shelf sediments: A missing source for global budgets, *Geophysical Research*
698 *Letters*, 31(12).
- 699 Engel, C. G., and T. E. Chase (1965), Composition of basalts dredged from seamounts off the west
700 coast of Central America, *US Geol. Surv. Prof. Pap.*
- 701 Fantle, M. S., and D. J. DePaolo (2004), Iron isotopic fractionation during continental weathering,
702 *Earth and Planetary Science Letters*, 228(3–4), 547–562.
- 703 Fine, R., R. Lukas, F. Bingham, M. Warner, and R. Gammon (1994), The Western Equatorial Pacific -
704 a water mass crossroads, *Journal of Geophysical Research-oceans*, 99(C12), 25063–25080.
- 705 Frank, M., A. Eisenhauer, W. J. Bonn, P. Walter, H. Grobe, P. W. Kubik, B. Dittrich-Hannen, and A.
706 Mangini (1995), Sediment redistribution versus paleoproductivity change: Weddell Sea
707 margin sediment stratigraphy and biogenic particle flux of the last 250,000 years deduced
708 from ²³⁰Th_{ex}, ¹⁰Be and biogenic barium profiles, *Earth and Planetary Science Letters*,
709 136(3–4), 559–573, doi:10.1016/0012-821X(95)00161-5.
- 710 Frew, R. D., D. A. Hutchins, S. Nodder, S. Sanudo-Wilhelmy, A. Tovar-Sanchez, K. Leblanc, C. E.
711 Hare, and P. W. Boyd (2006), Particulate iron dynamics during FeCycle in subantarctic waters
712 southeast of New Zealand, *Global Biogeochemical Cycles*, 20(1).

- 713 Gordon, R. M., K. H. Coale, and K. S. Johnson (1997), Iron distributions in the equatorial Pacific:
714 Implications for new production, *Limnol. Oceanogr.*, 42(3), 419–431.
- 715 Grenier, M., C. Jeandel, F. Lacan, D. Vance, C. Venchiarutti, A. Cros, and S. Cravatte (2013), From
716 the subtropics to the central equatorial Pacific Ocean: Neodymium isotopic composition and
717 rare earth element concentration variations, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(2),
718 592–618.
- 719 Guelke, M., and F. Von Blanckenburg (2007), Fractionation of stable iron isotopes in higher plants,
720 *Environmental Science & Technology*, 41(6), 1896–1901, doi:10.1021/es062288j.
- 721 Homoky, W., S. Severmann, R. Mills, P. Statham, and G. Fones (2009), Pore-fluid Fe isotopes reflect
722 the extent of benthic Fe redox recycling: Evidence from continental shelf and deep-sea
723 sediments, *Geology*, 37(8), 751–754, doi:10.1130/G25731A.1.
- 724 Homoky, W. B., S. G. John, T. M. Conway, and R. A. Mills (2013), Distinct iron isotopic signatures
725 and supply from marine sediment dissolution, *Nat Commun*, 4.
- 726 Ilina, S. M., F. Poitrasson, S. A. Lapitskiy, Y. V. Alekhin, J. Viers, and O. S. Pokrovsky (2013),
727 Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate
728 organic-rich waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 101, 96–111,
729 doi:10.1016/j.gca.2012.10.023.
- 730 Jeandel, C., B. Peucker-Ehrenbrink, M. T. Jones, C. R. Pearce, E. H. Oelkers, Y. Godderis, F. Lacan,
731 O. Aumont, and T. Arsouze (2011), Ocean margins: The missing term in oceanic element
732 budgets?, *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 92(26), 217–218.
- 733 Jickells, T. D. et al. (2005), Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry,
734 and Climate, *Science*, 308(5718), 67–71.
- 735 Johansen, A. M., and L. M. Shank (2008), Evidence of DMS and other biogenic gases affecting iron
736 bioavailability in remote marine aerosols, *AGU Fall Meeting Abstracts*, -1, 04.
- 737 John, S. G., and J. Adkins (2012), The vertical distribution of iron stable isotopes in the North Atlantic
738 near Bermuda, *Glob. Biogeochem. Cycle*, 26.
- 739 John, S. G., J. Mendez, J. Moffett, and J. Adkins (2012), The flux of iron and iron isotopes from San
740 Pedro Basin sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 93, 14–29.
- 741 Johnson, C., B. Beard, and E. Roden (2008), The iron isotope fingerprints of redox and
742 biogeochemical cycling in the modern and ancient Earth, *Annual Review of Earth and
743 Planetary Sciences*, 36, 457–493, doi:10.1146/annurev.earth.36.031207.124139.
- 744 Johnson, G. C., B. M. Sloyan, W. S. Kessler, and K. E. McTaggart (2002), Direct measurements of
745 upper ocean currents and water properties across the tropical Pacific during the 1990s,
746 *Progress in Oceanography*, 52(1), 31–61, doi:10.1016/S0079-6611(02)00021-6.
- 747 De Jong, J., V. Schoemann, J.-L. Tison, S. Becquevort, F. Masson, D. Lannuzel, J. Petit, L. Chou, D.
748 Weis, and N. Mattielli (2007), Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by
749 multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), *Analytica
750 Chimica Acta*, 589(1), 105–119.
- 751 Kaupp, L. J., C. I. Measures, K. E. Selph, and F. T. Mackenzie (2011), The distribution of dissolved
752 Fe and Al in the upper waters of the Eastern Equatorial Pacific, *Deep Sea Research Part II:
753 Topical Studies in Oceanography*, 58(3-4), 296–310, doi:10.1016/j.dsr2.2010.08.009.
- 754 Labatut, M., F. Lacan, C. Pradoux, J. Chmeleff, A. Radic, J. W. Murray, F. Poitrasson, A. M.
755 Johansen, and F. Thil (2014), Iron sources and dissolved-particulate interactions in the

- 756 seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives: Fe isotopes in the
757 equatorial Pacific, *Global Biogeochemical Cycles*, n/a–n/a, doi:10.1002/2014GB004928.
- 758 Lacan, F., M. Labatut, A. Radic, and C. Jeandel (in preparation), Chemical composition of suspended
759 particles in the Atlantic sector of the southern ocean.,
- 760 Lacan, F., A. Radic, C. Jeandel, F. Poitrasson, G. Sarthou, C. Pradoux, and R. Freydier (2008),
761 Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean, *Geophys. Res.
762 Lett.*, 35, 5 PP.
- 763 Lacan, F., A. Radic, M. Labatut, C. Jeandel, F. Poitrasson, G. Sarthou, C. Pradoux, J. Chmeleff, and
764 R. Freydier (2010), High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved
765 Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS, *Analytical Chemistry*,
766 82(17), 7103–7111.
- 767 Martin, J. H. (1990), Glacial-interglacial CO₂ change: The Iron Hypothesis, *Paleoceanography*, 5(1),
768 PP. 1–13.
- 769 McManus, J., W. M. Berelson, D. E. Hammond, and G. P. Klinkhammer (1999), Barium Cycling in
770 the North Pacific: Implications for the Utility of Ba as a Paleoproductivity and Paleoalkalinity
771 Proxy, *Paleoceanography*, 14(1), 53–61, doi:10.1029/1998PA900007.
- 772 Mead, C., P. Herckes, B. J. Majestic, and A. D. Anbar (2013), Source apportionment of aerosol iron in
773 the marine environment using iron isotope analysis, *Geophys. Res. Lett.*, 40(21), 5722–5727,
774 doi:10.1002/2013GL057713.
- 775 Moore, J. K., and O. Braucher (2008), Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the
776 world ocean, *Biogeosciences*, 5(3), 631–656.
- 777 Moreno, T., X. Querol, S. Castillo, A. Alastuey, E. Cuevas, L. Herrmann, M. Mounkaila, J. Elvira, and
778 W. Gibbons (2006), Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara–
779 Sahel Dust Corridor, *Chemosphere*, 65(2), 261–270, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.02.052.
- 780 Müller, D., L. Franz, S. Petersen, P. M. Herzig, and M. D. Hannington (2003), Comparison between
781 magmatic activity and gold mineralization at Conical Seamount and Lihir Island, Papua New
782 Guinea, *Mineralogy and Petrology*, 79(3-4), 259–283, doi:10.1007/s00710-003-0007-3.
- 783 Murray, R. W., M. Leinen, and A. R. Isern (1993), Biogenic flux of Al to sediment in the central
784 equatorial Pacific Ocean: Evidence for increased productivity during glacial periods,
785 *Paleoceanography*, 8(5), 651–670, doi:10.1029/93PA02195.
- 786 Nakayama, E., H. Obata, K. Okamura, K. Isshiki, H. Karatani, and T. Kimoto (1995), Iron and
787 Manganese in the atmosphere and oceanic waters, *Biogeochemical Processes and Ocean Flux
788 in the Western Pacific*, 53–68.
- 789 Pickard, G. L., and W. J. Emery (1990), *Descriptive Physical Oceanography: An Introduction*,
790 Elsevier.
- 791 Poitrasson, F. (2006a), On the iron isotope homogeneity level of the continental crust, *Chem. Geol.*,
792 235(1-2), 195–200, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.06.010.
- 793 Poitrasson, F. (2006b), On the iron isotope homogeneity level of the continental crust, *Chemical
794 Geology*, 235(1-2), 195–200.
- 795 Poitrasson, F., and R. Freydier (2005), Heavy iron isotope composition of granites determined by high
796 resolution MC-ICP-MS, *Chemical Geology*, 222(1-2), 132–147.

- 797 Radic, A., F. Lacan, and J. W. Murray (2011), Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific
798 Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle, *Earth and Planetary Science Letters*,
799 306(1–2), 1–10.
- 800 Severmann, S., C. Johnson, B. Beard, and J. McManus (2006), The effect of early diagenesis on the Fe
801 isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments,
802 *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(8), 2006–2022.
- 803 Severmann, S., J. McManus, W. Berelson, and D. Hammond (2010), The continental shelf benthic
804 iron flux and its isotope composition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), 3984–4004.
- 805 Sinton, J. M., L. L. Ford, B. Chappell, and M. T. McCULLOCH (2003), Magma Genesis and Mantle
806 Heterogeneity in the Manus Back-Arc Basin, Papua New Guinea, *J. Petrology*, 44(1), 159–
807 195, doi:10.1093/petrology/44.1.159.
- 808 Slemons, L., B. Paul, J. Resing, and J. W. Murray (2012), Particulate iron, aluminum, and manganese
809 in the Pacific equatorial undercurrent and low latitude western boundary current sources,
810 *Marine Chemistry*, 142–144, 54–67.
- 811 Slemons, L. O., J. W. Murray, J. Resing, B. Paul, and P. Dutrieux (2010), Western Pacific coastal
812 sources of iron, manganese, and aluminum to the Equatorial Undercurrent, *Global*
813 *Biogeochem. Cycles*, 24, 16 PP.
- 814 Tagliabue, A., L. Bopp, O. Aumont, and K. Arrigo (2009), Influence of light and temperature on the
815 marine iron cycle: From theoretical to global modeling, *global biogeochemical cycles*, 23,
816 doi:10.1029/2008GB003214.
- 817 Teng, F.-Z., N. Dauphas, S. Huang, and B. Marty (2013), Iron isotopic systematics of oceanic basalts,
818 *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107, 12–26, doi:10.1016/j.gca.2012.12.027.
- 819 Tomczak, M., and J. S. Godfrey (2003), *Regional Oceanography: an Introduction*.
- 820 Tsuchiya, M., R. Lukas, and R. Fine (1989), Source waters of the Pacific equatorial undercurrent,
821 *Progress in Oceanography*, 23, 101–147.
- 822 Waeles, M., A. Baker, T. Jickells, and J. Hoogewerff (2007), Global dust teleconnections: aerosol iron
823 solubility and stable isotope composition, *Environmental Chemistry*, 4(4), 233–237.
- 824 Wiederhold, J., S. Kraemer, N. Teutsch, P. Borer, A. Halliday, and R. Kretzschmar (2006), Iron
825 isotope fractionation during proton-promoted, ligand-controlled, and reductive dissolution of
826 goethite, *environmental science & technology*, 40(12), 3787–3793, doi:10.1021/es052228y.
- 827 Woodhead, J. D., and R. W. Johnson (1993), Isotopic and trace-element profiles across the New
828 Britain island arc, Papua New Guinea, *Contr. Mineral. and Petrol.*, 113(4), 479–491,
829 doi:10.1007/BF00698317.
- 830 Woodhead, J. D., S. M. Eggins, and R. W. Johnson (1998), Magma Genesis in the New Britain Island
831 Arc: Further Insights into Melting and Mass Transfer Processes, *J. Petrology*, 39(9), 1641–
832 1668, doi:10.1093/petroj/39.9.1641.

833

834 **SUPPLEMENTARY MATERIAL**

835 **Table S1.** Concentration of particulate Al and Ti (nmol.kg⁻¹) and estimated fraction of
 836 particulate organic Fe.

GoFlo bottle	depth (m)	[Al] [nmol.kg ⁻¹]	[Ti] [nmol.kg ⁻¹]	% Fe _{organic}
Station 1				
2	799	4.83	0.02	
4	500	2.15	0.03	
6	270	0.79	0.02	36%
8	120	0.37	0.03	>100%
10	50	0.53	0.04	>100%
12	15	0.99		>100%
Station 2				
2	1000	1.12		
4	350	2.08		
6	250	1.64		
8	115	0.88		
10	50	6.65		
12	15	1.45	0.01	>100%
Station 3				
1-2	1000	0.67	0.07	
4	480	1.80		
7	200	0.41		
8	110	0.80	0.03	>100%
10	60	0.67	0.03	>100%
12	15	0.67	0.03	>100%
Station 7				
11	75	0.53	0.02	>100%
Station 13				
2	900	0.16		
4	381	1.11		
7	170	0.88		5%
8	120	0.19		
10	80	0.15		>100%
12	15	1.37		22%
Station 14				
2	850	0.91	0.04	0%
4	400	1.31	0.09	
6	200	3.05	0.11	1%
8	140	0.44	0.02	17%
10	99	0.39	0.02	>100%
12	15	0.39	0.02	53%
Station 15				
2	850	1.61		0%
6	171	0.48		9%
8	140	0.17		16%
10	75	0.22		>100%
12	15	0.24		23%
Station 21				
7	195	3.20	0.07	
8	147	0.62		>100%
10	75	0.34		>100%
Station 22				
3	395	3.06	0.07	
4	395	2.87	0.06	
6	260	10.13	0.19	44%
8	190	5.81	0.14	41%

10	55	0.39	0.08	>100%
12	25	0.22		>100%
Station 23				
4	220	4.83	0.14	6%
5	220	3.04	0.16	7%
6	220	4.83	0.09	9%
8	185	3.16	0.11	11%
10	75	0.30	0.02	>100%
Station 24				
2	920	10.43	0.25	0%
5	370	9.62	0.24	
7	180	10.67	0.29	5%
9	65	2.87	0.10	>100%
11	40	1.65	0.06	>100%
Station 25				
2	800	3.42	0.03	
3	799	3.52	0.07	
5	375	7.54	0.17	
6	200	8.42		45%
9	138	1.50		>100%
11	25	0.39		>100%
Station 26				
3	350	8.22	0.15	
5	260	4.68	0.10	31%
6	220	4.26		
8	155	4.15	0.10	0%
11	25	0.43		>100%
Station 28				
2	800	89.85	1.88	
5	320	10.47	0.30	7%
7	190	12.05	0.35	8%
8	95	19.93	0.62	>100%
10	40	23.26	0.54	73%
Station 30				
B2	916	15.26	0.36	
B3	730	7.37	0.17	
B6	350	7.04	0.17	
B7	200	5.30	0.15	
B10	25	0.536		>100%

Chapitre V. Conclusion et perspectives

I. Conclusion	221
II. Perspectives	225

I. CONCLUSION

Le fer joue un rôle essentiel dans l'océan. En effet, de par sa sensibilité aux réactions d'oxydo-réduction, il joue un rôle sur le cycle géochimique de nombreux éléments (par exemple les terres rares). De plus, le fer est un élément micronutritif essentiel à la production primaire, et donc des variations de ses distributions au sein de l'océan global peuvent perturber la pompe biologique du carbone, et les bilans globaux de carbone. Dans la quête d'une meilleure compréhension du climat terrestre et d'une modélisation de plus en plus précise de celui-ci, le cycle du fer constitue alors un paramètre important dont nous devons tenir compte.

Cependant le cycle océanique du fer est toujours mal contraint. Dans le but d'améliorer notre compréhension de celui-ci et notamment de bien quantifier ses sources, et de mieux connaître son cycle interne au sein de la colonne d'eau, j'ai étudié durant ma thèse la distribution des compositions isotopiques du fer à la fois dans ses sources potentielles et à la fois dans les phases dissoutes et particulaires de l'eau de mer dans l'océan Pacifique Equatorial ouest. Dans ce chapitre, les principales améliorations analytiques réalisées pendant ma thèse pour la mesure des compositions isotopiques du fer, puis les principaux résultats concernant le cycle du fer et de ses isotopes sont rappelés.

Au tout début de ma thèse, j'ai contribué au développement analytique de la mesure de la composition isotopique du fer dissous dans une eau de mer particulièrement appauvrie en fer, publié par *Lacan, Radic, Labatut et al.* [2010], puis tout au long de mes travaux j'ai été amenée à en contrôler et à en améliorer les performances, notamment en termes de blancs, de rendements, et de contrôle de la qualité de la mesure isotopique. Cette méthode analytique est la seule qui permette à ce jour la mesure des compositions isotopiques du fer dans l'eau de mer lorsque les concentrations de celui-ci sont inférieures à 0.1 nM. Ainsi les 2 à 20L d'eau de mer filtrée sont tout d'abord préconcentrés avec une résine nitriloacétique acide (NTA). Parallèlement, la phase particulaire, récupérée sur un filtre Nuclepore®, est lessivée à l'aide d'une attaque acide (HCl 5M, HNO₃ 2.1M, HF 0.6M). Les deux phases sont ensuite purifiées deux fois avec une résine échangeuse d'anions (AGI-X4). Les ratios isotopiques ($\delta^{56}\text{Fe}$, relativement à l'IRMM-14) sont ensuite mesurés avec un MC-ICPMS Neptune, équipé d'un désolvateur (Apex Q ou Apex HF) à l'aide de la méthode de correction du biais de masse par double spike, une solution de fer dont le rapport de $^{57}\text{Fe}/^{58}\text{Fe}$ est proche de 50%-50%, et dont la quantité de fer doit être trois fois supérieure à celle de l'échantillon. Au moment de la mesure, le contrôle des variations des fractionnements instrumentaux et du niveau d'interférences est essentiel pour garantir la justesse des données. Cependant, actuellement aucun travail n'a été publié pour déterminer des seuils critiques sur ces sources d'erreurs. Nos travaux suggèrent que pour toutes variations du fractionnement instrumental entre deux mesures supérieures à $\pm 0.03\%$, la mesure doit être considérée comme incorrecte. Les interférences de chrome et de nickel doivent être respectivement inférieures à 0.1 et 1% du signal du ^{54}Fe et du ^{58}Fe . Le rendement de l'ensemble de la procédure est de $88 \pm 26\%$ (2SD, n=366) pour le fer dissous et de $92 \pm 25\%$ (2SD, n=55) pour le fer particulaire. Le blanc de procédure pour le fer dissous est passé de 1.04 ± 0.6 à 0.74 ± 1.17 ng, soit 3% d'un échantillon dont la concentration en fer dissous est de 0.05 nM. Pour le fer particulaire il est de 5.07 ± 3.74 ng (2SD, n=7), soit 9% d'un échantillon dont la concentration en fer particulaire est de 0.1 nM. La précision déduite de la mesure répétée d'échantillons et de standards est passée de ± 0.08 à $\pm 0.07\%$ ($\delta^{56}\text{Fe}$; 2SD), soit une amélioration de 12.5%.

La composition isotopique du fer a tout d'abord été mesurée dans les sources potentielles de fer à l'océan. La rivière Sepik qui s'écoule sur le bassin versant Est de la Papouasie Nouvelle-Guinée, ainsi que des eaux côtières qui reflètent les apports d'eau via le ruissèlement le long du volcan Rabaul, situé à l'est de la Nouvelle-Bretagne, ont des compositions isotopiques similaires à celle de la croûte continentale, soit respectivement $\delta^{56}\text{Fe} = 0.06 \pm 0.05\text{‰}$ (2SD, $n = 4$) et $0.07 \pm 0.03\text{‰}$ (2SD, $n = 2$). Les sédiments marins profonds prélevés à l'interface sédiments/eau de mer au niveau de la marge de Papouasie Nouvelle-Guinée présentent une signature isotopique légèrement plus lourde de $0.14 \pm 0.07\text{‰}$. Enfin les aérosols marins présentent une signature isotopique plutôt lourde dans la mer de Bismarck, égale à $0.33 \pm 0.11 \text{‰}$ (2SD, $n=3$), de même sur l'ensemble du Pacifique équatorial où les compositions isotopiques sont en moyenne de $0.30 \pm 0.23\text{‰}$ (2SD, $n=7$).

Le fait que le fer soit isotopiquement lourd dans les aérosols marins pourrait être expliqué par les nombreuses transformations que ceux-ci subissent tout au long de leur transport au-dessus de régions océaniques tels que la photoréduction ou l'oxydation. Cependant un échantillon d'aérosol situé le plus au sud-est, présente une composition isotopique légère bien distincte, $-0.16 \pm 0.06\text{‰}$. Elle pourrait être attribuée à des aérosols provenant des feux de biomasse originaires de l'Amérique du Sud.

Dans l'eau de mer, le Fe est principalement apporté sous sa forme particulaire. Les compositions isotopiques mesurées dans l'ensemble du Pacifique équatorial ouest sont comprises entre -0.56 et $0.48 \pm 0.07\text{‰}$ pour le fer particulaire et entre -0.25 et $0.79 \pm 0.07\text{‰}$ pour le fer dissous. Les différences de compositions isotopiques du fer mesurées nous ont permis de distinguer différentes sources de fer dans différentes masses d'eau. La plupart des échantillons semblent être enrichis en fer particulaire d'origine continentale, apporté notamment via le ruissèlement et le transport sur le plateau et le talus continental. Cependant, les aérosols pourraient être responsables d'enrichissements dans les eaux de surface du détroit de Vitiaz et dans les eaux de surface situées plus au large. L'hydrothermalisme sous-marin est probablement responsable des enrichissements en isotopes légers observés dans les eaux tropicales s'écoulant au large de la Nouvelle-Irlande.

En région côtière, dans la quasi-totalité des cas, les échantillons de fer présentent une composition isotopique plus lourde dans leur forme dissoute que dans leur forme particulaire. Cette observation s'oppose à ce que l'on aurait pu suspecter si le fer dissous était apporté par dissolution et/ou désorption via des processus cinétiques. Elle suggère plutôt un équilibre isotopique témoignant d'échanges permanents entre les deux phases du fer, semblable au modèle de scavenging réversible proposé pour le Pa, le Th, les REE et le Cu, ou au modèle de « boundary exchange » proposé pour le Nd. Ces échanges seraient associés à un coefficient de fractionnement isotopique de $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = +0.27 \pm 0.25\text{‰}$ (2SD, $n=11$). Un tel fractionnement suggère que ces échanges résultent en un flux net de libération non-réductrice de fer dissous. Ce processus a été introduit sous le terme de « dissolution non-réductrice de fer » par *Radici et al.* [2011], mais ne sachant pas s'il s'agit de dissolution et/ou de désorption du fer dissous nous préférons le terme de « libération non-réductrice de fer dissous ». Ce résultat est un résultat particulièrement important de ma thèse, qui illustre comment les isotopes du fer apportent des contraintes fortes sur le cycle du fer.

Les flux de fer dissous issu de libération non-réductrice calculés le long de la marge de Papouasie Nouvelle-Guinée (par unité de surface de contact entre la marge et la masse d'eau), sont estimés, à partir d'un modèle en boîte basé sur les concentrations de fer, comme étant compris entre 60 ± 2 et $1\,633 \pm 5 \mu\text{mol}(\text{DFe})\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jours}^{-1}$. En extrapolant ces résultats à l'échelle globale, on estime que les processus de libération non-réductrice du fer pourraient apporter 366 Tg de fer dissous par an. Ce processus pourrait alors constituer l'une des sources les plus importantes de fer dissous à l'océan, affectant les estimations de temps de résidence du fer. De plus, de tels processus pourraient également concerner d'autres éléments micronutritifs. Il est donc absolument nécessaire de tenir compte des processus de libération non-réductrice du fer dans les bilans globaux.

Nous avons également essayé d'estimer les différents flux d'échanges entre fer dissous et fer particulaire, tels que les flux d'adsorption et/ou de précipitation du fer dissous, et les flux de dissolution et/ou de désorption de fer particulaire à l'aide d'un modèle utilisant les compositions isotopiques du fer. Cependant, les barres d'erreurs obtenues par propagation d'erreur étaient très importantes, et par conséquent les résultats sont peu concluants.

Concernant les processus biologiques dans les couches de surface, il semblerait que la consommation du fer dissous par les producteurs primaires favorise le transfert de fer dissous isotopiquement léger au sein de la matière organique, avec un coefficient de fractionnement induit estimé à $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe-DFe}} = -0.11 \pm 0.10$ (2SD, $n=4$). Plus en profondeur dans la colonne d'eau, la corrélation significative entre les concentrations d'oxygène et la composition isotopique du fer léger suggère que la reminéralisation par les bactéries produirait un fer dissous isotopiquement plus léger que les particules organiques qu'elles dégradent. Cependant ces fractionnements sont faibles par rapport aux fractionnements induits par des processus de réduction en régions anoxiques, et ne semblent alors pas induire de modifications significatives de la composition isotopique du fer au sein de la colonne d'eau.

Pendant son transport dans l'océan ouvert, des échanges entre sa phase dissoute et sa phase particulaire semblent induire un transfert des isotopes légers du fer particulaire vers le fer dissous. Cependant, la fractionnement isotopique induit est extrêmement faible, et ne modifie pas non plus significativement la signature isotopique des sources. En effet, dans cette région dynamique, les compositions isotopiques mesurées dans l'eau de mer suggèrent que le signal isotopique émis par une source peut être conservé pendant au moins 4 000 km, confirmant le fait que les isotopes du fer peuvent être utilisés comme un traceur des sources du fer au sein de l'océan.

Ces travaux montrent que les isotopes du fer permettent de distinguer au sein de la colonne d'eau les différentes sources de fer, notamment les sources atmosphériques, « continentales » et hydrothermales. Dans notre région d'étude, concernant les sources « continentales » il est cependant difficile de distinguer les signatures isotopiques du fer provenant des rivières, de l'ensemble du ruissellement, et des sources sédimentaires, en raison de leur origine lithogénique. D'autres traceurs géochimiques, tels que la mesure des terres rares dans les phases dissoutes et particulaires, doivent être utilisés pour distinguer ces sources continentales. Ces travaux sur les isotopes du fer nous ont permis de mettre en évidence des échanges entre la phase dissoute et la phase particulaire du fer. De plus, ils montrent que le signal isotopique peut être conservé sur de grandes distances entre la région source du fer et l'océan ouvert, confirmant ainsi leur rôle de traceur au sein de l'océan. En complément des travaux de *Radic et al.* (2011), les isotopes du fer nous ont également permis de mettre en évidence un processus auparavant ignoré et aujourd'hui accepté par la communauté, la libération non-réductrice du fer, une source probablement non négligeable de fer.

II. PERSPECTIVES

La première mesure des isotopes du fer dans l'océan ouvert ne date que de 2008 [*Lacan et al., 2008*], aussi cette thématique en est à ses tout débuts. L'étude des isotopes du fer dans l'océan constitue un enjeu important pour les années à venir, pour répondre aux nombreuses questions qui demeurent sur le cycle océanique du fer, mais aussi sur le cycle océanique d'autres éléments. Aussi, les perspectives détaillées ci-dessous sont nombreuses.

i) Documenter l'océan

Au début de ma thèse en 2010, seules 3 données de compositions isotopiques du fer dans l'océan étaient disponibles dans la littérature [*Lacan et al., 2008*]. Elles sont plus nombreuses aujourd'hui, à savoir 22 profils de compositions isotopiques de fer dissous et 19 de fer particulaire [*Abadie et al., in preparation; Labatut et al., submitted; Lacan et al., 2008; Radic et al., 2011; John and Adkins, 2012; Conway et al., 2013*]. Ce jeu de données reste cependant très limité pour caractériser le comportement de ce nouveau proxy. Il est donc indispensable de continuer à documenter la composition isotopique du fer dissous et particulaire au sein de la colonne d'eau.

Le programme GEOTRACES devrait permettre d'obtenir de nouvelles mesures de compositions isotopiques du fer. Par ailleurs, notre équipe dispose déjà d'un certain nombre d'échantillons, notamment ceux des campagnes KEOPSI et KEOPS2 (Kerguelen), PANDORA (Mer des Salomon, campagne à laquelle j'ai participé), GEOVIDE (Atlantique Nord), auxquels s'ajouteront les échantillons potentiellement à venir de la section GEOTRACES GI05 dans l'Océan Indien Sud prévue entre 2017 et 2020. L'ensemble de ces campagnes fournit des perspectives assez importantes en termes de documentation de l'océan et pourrait constituer une avancée spectaculaire dans cette optique.

Comme on l'a vu dans ce manuscrit, mesurer les compositions isotopiques du fer dans l'eau de mer ne suffit pas pour apporter de nouvelles informations sur les sources de fer et pour pouvoir quantifier leur apport à l'échelle globale. Pour cela, il est nécessaire de mesurer la composition isotopique du fer également dans les sources potentielles de fer à l'océan. Bien que les mesures dans les sources soient plus nombreuses que dans l'océan, la documentation des compositions isotopiques de fer dans celles-ci doit être affinée, et notamment dans les dépôts atmosphériques (aérosols), les sources hydrothermales, dans les rivières, dans les estuaires, dans les sédiments, dans les cendres volcaniques, dans les glaces, dans les eaux sous-marines... Concernant les dépôts atmosphériques, il serait intéressant de comparer la composition isotopique du dépôt sec et celui du dépôt humide, qui lui lessive l'ensemble de la colonne atmosphérique. Des prélèvements d'eau de pluie ont été réalisés dans cette optique durant la campagne PANDORA et GEOVIDE. Ils restent cependant à analyser.

Si l'objectif est d'utiliser les isotopes du fer comme traceur des sources au sein de la colonne d'eau en documentant les compositions isotopiques du fer à la fois dans l'eau de mer et à la fois dans les sources, il est absolument nécessaire de quantifier les fractionnements isotopiques qui pourraient avoir lieu aux différentes interfaces qui séparent les sources de l'océan. En effet, il est indispensable d'étudier comment la signature isotopique est transmise dans l'océan. Si des études ont déjà été réalisées à l'interface fluide hydrothermal/eau de mer [*Dauphas and Rouxel, 2006*] ou dans les estuaires [*Escoube et al., 2009*], il est nécessaire de quantifier précisément ces fractionnements lors de la dissolution des aérosols ou lors de la libération non-réductrice du fer, par exemple.

Dans ce manuscrit de thèse, on a montré que la libération non-réductrice du fer depuis les particules en suspension pourrait constituer une source importante de fer dissous dans la colonne d'eau. Cependant, au cours de nos analyses nous avons analysé l'intégralité de ces particules, sans distinguer leur phase réfractaire de leur phase labile. Or c'est la fraction labile du fer particulaire qui est susceptible d'être libérée sous forme dissoute dans la colonne d'eau. Il serait donc préférable de mesurer les compositions isotopiques du fer dans les deux fractions, grâce à un lessivage séquentiel, c'est-à-dire dans un premier temps un lessivage partiel des particules en prenant garde à ce qu'il n'induisse pas de fractionnement isotopique, avec un protocole tel que celui en cours de développement par *Revels and John* [2012], puis dans un second temps la fraction réfractaire serait analysée. Cependant, un développement analytique adapté aux particules marines est nécessaire pour permettre une telle analyse.

Afin de mieux contraindre le cycle du fer dans l'océan, il serait également très intéressant de regarder la distribution des compositions isotopiques du fer en fonction de sa spéciation physique, c'est-à-dire distinguer la composition isotopique du fer soluble et celle du fer colloïdal. Cependant, avant de pouvoir mesurer la composition isotopique dans chacune de ces formes, il est nécessaire d'améliorer les techniques d'analyses, notamment en termes de volumes d'échantillonnage et de blancs, mais aussi de détection (avec notamment l'acquisition d'un MC-ICPMS Neptune Plus par exemple).

Pour mieux comprendre et quantifier les fractionnements isotopiques qui s'opèrent au sein de la colonne d'eau entre les fractions dissoutes et particulaires du fer (par exemple, l'impact de la biologie, les processus d'adsorption et de désorption...), il serait idéal de disposer de mesures supplémentaires en océan ouvert, loin de toute advection et d'apports extérieurs qui pourraient perturber les signaux générés par les cycles extérieurs, de manière à pouvoir envisager des modèles simples de fractionnement isotopique. Je pense notamment à des mesures qui pourraient être effectuées au sein d'un gyre subtropical, comme par exemple à la station ALOHA (Long-term Oligotrophic Habitat Assessment, Hawaii).

Enfin, les distributions du fer dépendent de la distribution de ses sources, dont les intensités respectives peuvent être variables, mais aussi de l'intensité de la pompe biologique, et du recyclage. A plus long terme, il serait intéressant d'étudier comment les variations saisonnières influencent la distribution des compositions isotopiques du fer. La station ALOHA serait également idéale pour ce type de travaux.

ii) Les études *in vitro*

Afin de quantifier les fractionnements isotopiques internes à l'océan, des expériences *in vitro* doivent être réalisées en parallèle des études *in situ*, afin d'isoler un processus par rapport à un autre, tel que les processus d'adsorption/désorption ou de dissolution/précipitation, dans des conditions contrôlées. Bien qu'il y ait déjà eu plusieurs études présentant des facteurs de fractionnement isotopique de Fe associés à ces processus [*Wu et al.*, 2011], aucune d'entre elle n'a été menée dans des conditions réalistes d'océan ouvert (salinité de 35 et à très faibles concentrations de Fe, de l'ordre de 0,1 à 1 nM).

A ces travaux devraient s'ajouter l'étude des facteurs de fractionnement isotopique liés à la consommation du fer dissous par les producteurs primaires ou liés au recyclage du fer par les bactéries. L'étude de la consommation du Fe pourrait être réalisée au travers d'expériences d'incubation d'espèces dans des milieux artificiels combinées à des expériences d'incubations d'échantillons naturels effectuées à bord. Ces dernières expériences d'incubation ont déjà été réalisées au cours de la campagne KEOPS2 (Kerguelen) et les analyses seront très prochainement effectuées par des membres de notre équipe. À ce jour, aucune donnée pour la consommation du Fe dissous par le phytoplancton dans les conditions océaniques n'a été publiée.

iii) Les performances analytiques

Comme suggéré ci-dessus, si l'on souhaite distinguer la composition isotopique du fer de la fraction soluble de celle de la fraction colloïdale, il est avant tout nécessaire d'améliorer les performances analytiques. En effet, séparer ces deux fractions demande de prélever au moins dix fois plus d'eau de mer par échantillon. Pour la mesure de la composition isotopique, les volumes d'eau atteignent déjà 20 L pour les zones les plus pauvres en fer. Prélever des volumes d'eau plus importants requiert du temps de prélèvement supplémentaire à bord, probablement des profils à la résolution plus éparse, et des coûts de stockage et de transport plus importants. Ce type de mesure a récemment été effectué [*Fitzsimmons et al.*, submitted] pour des échantillons dont les concentrations en fer dissous sont supérieures à 0.2 nM, elles sont au nombre de 4. Pour des échantillons aux concentrations inférieures, il est alors nécessaire de diminuer dans un premier temps les volumes de prélèvement pour que ces manipulations soient techniquement envisageables.

Concernant les coûts de stockage et de transports, des améliorations peuvent peut-être être apportées assez rapidement. En effet, nous avons réalisé des tests de préconcentration sur résine NTA à bord, lors de la campagne PANDORA en juillet-août 2012. Des répliques ont été réalisées à bord et une partie de ces répliques a été préconcentrée puis conservée au frais, l'autre partie a été conservée, comme habituellement, en cubis. Si l'analyse future de ces répliques montrait des compositions isotopiques identiques, alors il pourrait être envisageable de préconcentrer nos échantillons directement à bord, évitant ainsi le transport et le stockage d'échantillons de 20 L. Cependant, le protocole de préconcentration est assez long et fastidieux, et requiert un espace de travail important. Ce protocole serait réalisable si un container salle blanche était dédié aux isotopes du fer, si les conditions météorologiques sont correctes et si le manipulateur en a le temps.

iv) La modélisation

Une des perspectives futures est la modélisation du cycle des isotopes du fer dans l'océan. A l'heure actuelle, les données sont trop peu nombreuses pour réaliser des modèles concluants, mais il y en aura de plus en plus. Les objectifs seront de tester dans un premier temps si les observations in situ et/ou in vitro peuvent être globalisées ou régionalisées, puis d'estimer l'impact respectif des différents processus et sources sur le cycle des isotopes de Fe, et enfin de tester éventuellement la sensibilité du cycle océanique des isotopes du fer à des conditions climatiques variables (tel que le dernier maximum glaciaire). Ces modèles permettraient ainsi de voir si les isotopes du fer peuvent être utilisés pour des applications en paléocéanographie, ou en tant qu'indicateurs des modifications futures de son cycle.

Bibliographie

- Abadie, C., F. Lacan, A. Radic, and F. Poitrasson (in preparation), Iron cycling in the South Atlantic and the Southern Ocean: Insights from iron isotopes,
- Achilles, K. M., T. M. Church, S. W. Wilhelm, G. W. Luther, and D. A. Hutchins (2003), Bioavailability of iron to *Trichodesmium* colonies in the western subtropical Atlantic Ocean, *Limnol. Oceanogr.*, *48*(6), 2250–2255.
- Alexander, L., S. Allen, N. Bindoff, F. Bréon, and Church (2013), Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Summary for Policymakers,
- Allredge, A., and Y. Cohen (1987), Can Microscale Chemical Patches Persist in the Sea - Microelectrode Study of Marine Snow, Fecal Pellets, *Science*, *235*(4789), 689–691, doi:10.1126/science.235.4789.689.
- Archer, D. E., and K. Johnson (2000), A Model of the iron cycle in the ocean, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *14*(1), 269–279, doi:10.1029/1999GB900053.
- Ardelan, M. V., O. Holm-Hansen, C. D. Hewes, C. S. Reiss, N. S. Silva, H. Dulaiova, E. Steinnes, and E. Sakshaug (2010), Natural iron enrichment around the Antarctic Peninsula in the Southern Ocean, *Biogeosciences*, *7*(1), 11–25.
- Aufdenkampe, A. K., J. J. McCarthy, C. Navarette, M. Rodier, J. Dunne, and J. W. Murray (2002), Biogeochemical controls on new production in the tropical Pacific, *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, *49*(13-14), 2619–2648, doi:10.1016/S0967-0645(02)00051-6.
- Aumont, O., and L. Bopp (2006), Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *20*(2), GB2017, doi:10.1029/2005GB002591.
- Auzende, J.-M., Y. Lafoy, and B. Marsset (1988), Recent geodynamic evolution of the north Fiji basin (southwest Pacific), *Geology*, *16*(10), 925–929, doi:10.1130/0091-7613(1988)016<0925:RGTEOTN>2.3.CO;2.
- Auzende, J.-M. et al. (1996), Activité tectonique, magmatique et hydrothermale dans le bassin de Manus (SW Pacifique, Papouasie-Nouvelle Guinée): campagne MANUSFLUX du Shinkai-6500, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.Série IIa: Sciences de la Terre et des Planètes*, *323*, 501–508.
- De Baar, H. J., and J. de Jong (2001), Distributions, sources and sinks of iron in seawater, *IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems*, *7*, 123–254.
- Baker, A. R., and P. L. Croot (2010), Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater, *Mar. Chem.*, *120*(1-4), 4–13, doi:10.1016/j.marchem.2008.09.003.
- Barbeau, K., E. L. Rue, K. W. Bruland, and A. Butler (2001), Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron(III)-binding ligands, *Nature*, *413*(6854), 409–413, doi:10.1038/35096545.
- Barbeau, K. A., and J. W. Moffett (1998), Dissolution of iron oxides by phagotrophic protists: Using a novel method to quantify reaction rates, *Environ. Sci. Technol.*, *32*(19), 2969–2975, doi:10.1021/es9802549.

- Beard, B. L., C. M. Johnson, L. Cox, H. Sun, K. H. Nealson, and C. Aguilar (1999), Iron isotope biosignatures, *Science*, *285*(5435), 1889–1892, doi:10.1126/science.285.5435.1889.
- Beard, B. L., C. M. Johnson, J. L. Skulan, K. H. Nealson, L. Cox, and H. Sun (2003a), Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe, *Chemical Geology*, *195*(1), 87–117.
- Beard, B. L., C. M. Johnson, K. L. Von Damm, and R. L. Poulson (2003b), Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans, *Geology*, *31*(7), 629–632.
- Beard, B. L., R. M. Handler, M. M. Scherer, L. Wu, A. D. Czaja, A. Heimann, and C. M. Johnson (2010), Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite, *Earth and Planetary Science Letters*, *295*(1), doi:10.1016/j.epsl.2010.04.006.
- Van Beek, P., M. Bourquin, J.-L. Reyss, M. Souhaut, M. A. Charette, and C. Jeandel (2008), Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean), *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, *55*(5-7), 622–637, doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.025.
- Behrenfeld, M., A. Bale, Z. Kolber, J. Aiken, and P. Falkowski (1996), Confirmation of iron limitation of phytoplankton photosynthesis in the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, *383*(6600), 508–511.
- Benitez-Nelson, C. R., S. M. Vink, J. H. Carrillo, and B. J. Huebert (2003), Volcanically influenced iron and aluminum cloud water deposition to Hawaii, *Atmos. Environ.*, *37*(4), 535–544, doi:10.1016/S1352-2310(02)00892-0.
- Bennett, S. A., E. P. Achterberg, D. P. Connelly, P. J. Statham, G. R. Fones, and C. R. German (2008), The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes, *Earth and Planetary Science Letters*, *270*(3–4), 157–167.
- Bennett, S. A., O. Rouxel, K. Schmidt, D. Garbe-Schönberg, P. J. Statham, and C. R. German (2009), Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5°S Mid-Atlantic Ridge, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*(19), 5619–5634.
- Bergquist, B., and E. Boyle (2006a), Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures, *Earth and Planetary Science Letters*, *248*(1-2), 54–68.
- Bergquist, B. A., and E. A. Boyle (2006b), Dissolved iron in the tropical and subtropical Atlantic Ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, *20*(1).
- Bergquist, B. A., J. Wu, and E. A. Boyle (2007), Variability in oceanic dissolved iron is dominated by the colloidal fraction, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*(12), 2960–2974, doi:10.1016/j.gca.2007.03.013.
- Berman-Frank, L., A. Quigg, Z. V. Finkel, A. J. Irwin, and L. Haramaty (2007), Nitrogen-fixation strategies and Fe requirements in cyanobacteria, *Limnology and oceanography*, *52*(5), 2260–2269.
- Bewers, J. M., and P. A. Yeats (1977), Oceanic residence times of trace metals, *Nature*, *268*(5621), 595–598, doi:10.1038/268595a0.

- Blain, S., B. Queguiner, and T. Trull (2008), The natural iron fertilization experiment KEOPS (KErguelen Ocean and Plateau compared Study): An overview, *Deep-sea research part ii-topical studies in oceanography*, 55(5-7), 559–565, doi:10.1016/j.dsr2.2008.01.002.
- Blanke, B., and S. Raynaud (1997), Kinematics of the Pacific Equatorial Undercurrent: An Eulerian and Lagrangian Approach from GCM Results, *Journal of Physical Oceanography*, 27(6), 1038–1053, doi:10.1175/1520-0485(1997)027<1038:KOTPEU>2.0.CO;2.
- Bonnet, S., and C. Guieu (2004), Dissolution of atmospheric iron in seawater, *Geophys. Res. Lett.*, 31(3), L03303, doi:10.1029/2003GL018423.
- Bonnet, S., I. C. Biegala, P. Dutrieux, L. O. Slemons, and D. G. Capone (2009), Nitrogen fixation in the western equatorial Pacific: Rates, diazotrophic cyanobacterial size class distribution, and biogeochemical significance, *Global Biogeochemical Cycles*, 23(3), doi:10.1029/2008GB003439.
- Bostock, H. C., B. N. Opdyke, and M. J. M. Williams (2010), Characterising the intermediate depth waters of the Pacific Ocean using $\delta^{13}\text{C}$ and other geochemical tracers, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(7), 847–859, doi:10.1016/j.dsr.2010.04.005.
- Le Bouteiller, A., A. Leynaert, M. R. Landry, R. Le Borgne, J. Neveux, M. Rodier, J. Blanchot, and S. L. Brown (2003), Primary production, new production, and growth rate in the equatorial Pacific: Changes from mesotrophic to oligotrophic regime, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 108(C12), 8141, doi:10.1029/2001JC000914.
- Bowie, A. R., E. P. Achterberg, P. N. Sedwick, S. Ussher, and P. J. Worsfold (2002), Real-time monitoring of picomolar concentrations of iron(II) in marine waters using automated flow injection-chemiluminescence instrumentation, *Environ. Sci. Technol.*, 36(21), 4600–4607, doi:10.1021/es020045v.
- Bowie, A. R., D. Lannuzel, T. A. Remenyi, T. Wagener, P. J. Lam, P. W. Boyd, C. Guieu, A. T. Townsend, and T. W. Trull (2009), Biogeochemical iron budgets of the Southern Ocean south of Australia: Decoupling of iron and nutrient cycles in the subantarctic zone by the summertime supply, *Glob. Biogeochem. Cycle*, 23, doi:10.1029/2009GB003500.
- Boyd, P. W., and M. J. Ellwood (2010), The biogeochemical cycle of iron in the ocean, *Nature Geosci.*, 3(10), 675–682.
- Boyd, P. W. et al. (2005), FeCycle: Attempting an iron biogeochemical budget from a mesoscale SF(6) tracer experiment in unperturbed low iron waters, *Glob. Biogeochem. Cycle*, 19(4), doi:10.1029/2005GB002494.
- Boyd, P. W. et al. (2007), Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993-2005: Synthesis and Future Directions, *Science*, 315(5812), 612–617.
- Boyd, P. W., D. S. Mackie, and K. A. Hunter (2010), Aerosol iron deposition to the surface ocean - Modes of iron supply and biological responses, *Mar. Chem.*, 120(1-4), 128–143, doi:10.1016/j.marchem.2009.01.008.
- Boye, M., C. M. G. van den Berg, J. T. M. de Jong, H. Leach, P. Croot, and H. J. W. de Baar (2001), Organic complexation of iron in the Southern Ocean, *Deep-Sea Res. Part I-Oceanogr. Res. Pap.*, 48(6), 1477–1497, doi:10.1016/S0967-0637(00)00099-6.

- Boye, M., A. P. Aldrich, C. M. G. van den Berg, J. T. M. de Jong, M. Veldhuis, and H. J. W. de Baar (2003), Horizontal gradient of the chemical speciation of iron in surface waters of the northeast Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, *80*(2-3), 129–143, doi:10.1016/S0304-4203(02)00102-0.
- Boye, M., J. Nishioka, P. Croot, P. Laan, K. R. Timmermans, V. H. Strass, S. Takeda, and H. J. W. de Baar (2010), Significant portion of dissolved organic Fe complexes in fact is Fe colloids, *Mar. Chem.*, *122*(1-4), 20–27, doi:10.1016/j.marchem.2010.09.001.
- Boyle, E., J. Edmond, and E. Sholkovitz (1977a), Mechanism of Iron Removal in Estuaries, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *41*(9), 1313–1324, doi:10.1016/0016-7037(77)90075-8.
- Boyle, E. A., J. M. Edmond, and E. R. Sholkovitz (1977b), The mechanism of iron removal in estuaries, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *41*(9), 1313–1324, doi:10.1016/0016-7037(77)90075-8.
- Boyle, E. A., B. A. Bergquist, R. A. Kayser, and N. Mahowald (2005), Iron, manganese, and lead at Hawaii Ocean Time-series station ALOHA: Temporal variability and an intermediate water hydrothermal plume, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69*(4), 933–952, doi:10.1016/j.gca.2004.07.034.
- Boyle, E. A., S. John, W. Abouchami, J. F. Adkins, Y. Echevoyen-Sanz, M. Ellwood, A. R. Flegal, K. Fornace, C. Gallon, and S. Galer (2012), GEOTRACES ICI (BATS) contamination-prone trace element isotopes Cd, Fe, Pb, Zn, Cu, and Mo intercalibration, *Limnology and Oceanography: Methods*, *10*, 653–665, doi:10.4319/lom.2012.10.653.
- Brewer, P. G., and D. W. Spencer (1975), Minor element models in coastal waters., *Marine Chemistry in the Coastal Environment*, *80*.
- Bruland, K. W., and M. C. Lohan (2003), Controls of Trace Metals in Seawater, in *Treatise on Geochemistry*, pp. 23–47, Elsevier.
- Bruland, K. W., K. J. Orians, and J. P. Cowen (1994), Reactive trace metals in the stratified central North Pacific, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *58*(15), 3171–3182.
- Buck, K. N., and K. W. Bruland (2007), The physicochemical speciation of dissolved iron in the Bering Sea, Alaska, *Limnol. Oceanogr.*, *52*(5), 1800–1808, doi:10.4319/lo.2007.52.5.1800.
- Bullen, T. D., A. F. White, C. W. Childs, D. V. Vivit, and M. S. Schulz (2001), Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature, *Geology*, *29*(8), 699–702, doi:10.1130/0091-7613(2001)029<0699:DOSAII>2.0.CO;2.
- Butler, A. (1998), Acquisition and utilization of transition metal ions by marine organisms, *Science*, *281*(5374), 207–210, doi:10.1126/science.281.5374.207.
- Butler, A., and J. D. Martin (2005), The marine biogeochemistry of iron, *Metal Ions in Biological Systems*, Vol 44, 44, 21–46.
- Butt, J., and E. Lindstrom (1994), Currents off the east coast of New Ireland, Papua New Guinea, and their relevance to regional undercurrents in the western equatorial Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *99*(C6), 12503–12514, doi:10.1029/94JC00399.

- Cane, M. A. (1980), On the dynamics of equatorial currents, with application to the Indian Ocean, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 27(7), 525–544, doi:10.1016/0198-0149(80)90038-2.
- Canfield, D. (1989), Reactive Iron in Marine-Sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53(3), 619–632, doi:10.1016/0016-7037(89)90005-7.
- Canfield, D., B. Thamdrup, and J. Hansen (1993), The Anaerobic Degradation of Organic-Matter in Danish Coastal Sediments - Iron Reduction, Manganese Reduction, and Sulfate Reduction, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57(16), 3867–3883, doi:10.1016/0016-7037(93)90340-3.
- Capone, D. G., J. P. Zehr, H. W. Paerl, B. Bergman, and E. J. Carpenter (1997), Trichodesmium, a globally significant marine cyanobacterium, *Science*, 276(5316), 1221–1229, doi:10.1126/science.276.5316.1221.
- Charlet, L., and C. Tournassat (2005), Fe(II)-Na(I)-Ca(II) cation exchange on montmorillonite in chloride medium: Evidence for preferential clay adsorption of chloride - Metal ion pairs in seawater, *Aquat. Geochem.*, 11(2), 115–137, doi:10.1007/s10498-004-1166-5.
- Chase, Z., K. S. Johnson, V. A. Elrod, J. N. Plant, S. E. Fitzwater, L. Pickell, and C. M. Sakamoto (2005), Manganese and iron distributions off central California influenced by upwelling and shelf width, *Mar. Chem.*, 95(3-4), 235–254, doi:10.1016/j.marchem.2004.09.006.
- Chavez, F., K. Buck, and R. Barber (1990), Phytoplankton Taxa in Relation to Primary Production in the Equatorial Pacific, *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers*, 37(11), 1733–1752, doi:10.1016/0198-0149(90)90074-6.
- Chavez, F. P., and R. T. Barber (1987), An estimate of new production in the equatorial Pacific, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 34(7), 1229–1243, doi:10.1016/0198-0149(87)90073-2.
- Chavez, F. P., and J. R. Toggweiler (1995), *Physical estimates of global new production: The upwelling contribution*, in *Upwelling in the Ocean: Modern Processes and Ancient Records*, edited by C. P. Summerhayes., John Wiley, New York.
- Chen, J.-B., V. Busigny, J. Gaillardet, P. Louvat, and Y.-N. Wang (2014), Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 128, 128–143.
- Chen, M., R. C. H. Dei, W. X. Wang, and L. D. Guo (2003), Marine diatom uptake of iron bound with natural colloids of different origins, *Mar. Chem.*, 81(3-4), 177–189, doi:10.1016/S0304-4203(03)00032-X.
- Chester, R., and T. D. Jickells (2012), *Marine Geochemistry*, 3rd Edition edition., Wiley-Blackwell, Hoboken, NJ.
- Chever, F. (2009), *Spéciation du fer en milieu océanique, interactions avec le phytoplancton*, Brest.
- Chever, F., E. Bucciarelli, G. Sarthou, S. Speich, M. Arhan, P. Penven, and A. Tagliabue (2010), Physical speciation of iron in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 115, C10059, doi:10.1029/2009JC005880.

- Chisholm, S. W. (2000), Oceanography - Stirring times in the Southern Ocean, *Nature*, *407*(6805), 685–687, doi:10.1038/35037696.
- Church, M. J., K. M. Bjorkman, D. M. Karl, M. A. Saito, and J. P. Zehr (2008), Regional distributions of nitrogen-fixing bacteria in the Pacific Ocean, *Limnol. Oceanogr.*, *53*(1), 63–77, doi:10.4319/l0.2008.53.1.0063.
- Coale, K. H., S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, K. S. Johnson, and R. T. Barber (1996), Control of community growth and export production by upwelled iron in the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, *379*(6566), 621–624.
- Conway, T. M., and S. G. John (2014), Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean, *Nature*, *511*(7508), 212–215, doi:10.1038/nature13482.
- Conway, T. M., A. D. Rosenberg, J. F. Adkins, and S. G. John (2013), A new method for precise determination of iron, zinc and cadmium stable isotope ratios in seawater by double-spike mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, *793*, 44–52.
- Cowen, J., G. Massoth, and E. Baker (1986), Bacterial Scavenging of Mn and Fe in a Mid-Field to Far-Field Hydrothermal Particle Plume, *Nature*, *322*(6075), 169–171, doi:10.1038/322169a0.
- Cravatte, S., A. Ganachaud, Q.-P. Duong, W. S. Kessler, G. Eldin, and P. Dutrieux (2011), Observed circulation in the Solomon Sea from SADCP data, *Progress in Oceanography*, *88*(1–4), 116–130.
- Cromwell, T., R. B. Montgomery, and E. D. Stroup (1954), Equatorial Undercurrent in Pacific Ocean Revealed by New Methods, *Science*, *119*(3097), 648–649.
- Croot, P. L., and M. Johansson (2000), Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC), *Electroanalysis*, *12*(8), 565–576, doi:10.1002/(SICI)1521-4109(200005)12:8<565::AID-ELAN565>3.0.CO;2-L.
- Croot, P. L., A. R. Bowie, R. D. Frew, M. T. Maldonado, J. A. Hall, K. A. Safi, J. La Roche, P. W. Boyd, and C. S. Law (2001), Retention of dissolved iron and Fe-II in an iron induced Southern Ocean phytoplankton bloom, *Geophys. Res. Lett.*, *28*(18), 3425–3428, doi:10.1029/2001GL013023.
- Croot, P. L., P. Streu, and A. R. Baker (2004), Short residence time for iron in surface seawater impacted by atmospheric dry deposition from Saharan dust events, *Geophysical Research Letters*, *31*(23), doi:10.1029/2004GL020153.
- Crosby, H., E. Roden, C. Johnson, and B. Beard (2007), The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*, *Geobiology*, *5*(2), 169–189, doi:10.1111/j.1472-4669.2007.00103.x.
- Cullen, J. T., B. A. Bergquist, and J. W. Moffett (2006), Thermodynamic characterization of the partitioning of iron between soluble and colloidal species in the Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, *98*(2–4), 295–303, doi:10.1016/j.marchem.2005.10.007.
- Daughney, C. J., X. Chatellier, A. Chan, P. Kenward, D. Fortin, C. A. Suttle, and D. A. Fowle (2004), Adsorption and precipitation of iron from seawater on a marine bacteriophage (PWH3A-PI), *Mar. Chem.*, *91*(1–4), 101–115, doi:10.1016/j.marchem.2004.06.003.

- Dauphas, N., and O. Rouxel (2006), Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes, *Mass Spectrom. Rev.*, *25*(4), 515–550, doi:10.1002/mas.20078.
- Delcroix, T., and C. Henin (1988), Observations of the Equatorial Intermediate Current in the Western Pacific Ocean (165°E), *Journal of Physical Oceanography*, *18*(2), 363–366, doi:10.1175/1520-0485(1988)018<0363:OOTEIC>2.0.CO;2.
- Delcroix, T., G. Eldin, M. Radenac, J. Toole, and E. Firing (1992), Variation of the Western Equatorial Pacific-Ocean, 1986-1988, *J. Geophys. Res.-Oceans*, *97*(C4), 5423–5445, doi:10.1029/92JC00127.
- Van Den Berg, C. (1995), Evidence for Organic Complexation of Iron in Seawater, *Mar. Chem.*, *50*(1-4), 139–157, doi:10.1016/0304-4203(95)00032-M.
- Dideriksen, K., J. Baker, and S. Stipp (2008), Equilibrium Fe isotope fractionation between inorganic aqueous Fe(III) and the siderophore complex, Fe(III)-desferrioxamine B (vol 269, pg 280, 2008), *Earth and Planetary Science Letters*, *272*(3-4), 758–758, doi:10.1016/j.epsl.2008.06.001.
- Dow, D. B. (1977), *A geological synthesis of Papua New Guinea*, Bureau of Mineral Resources, Geology and Geophysics, illustrated edition.
- Duce, R. A., and N. W. Tindale (1991), Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean, *Limnology and Oceanography*, *36*:8.
- Duggen, S., P. Croot, U. Schacht, and L. Hoffmann (2007), Subduction zone volcanic ash can fertilize the surface ocean and stimulate phytoplankton growth: Evidence from biogeochemical experiments and satellite data, *Geophys. Res. Lett.*, *34*(1), L01612, doi:10.1029/2006GL027522.
- Dutrieux, P., C. Menkes, J. W. Murray, E. Firing, J. M. Hummon, and F. Ascani (2008), Thermocline and subthermocline currents from the central to western equatorial Pacific : a snapshot view from the EUcFe campaign,
- Eckert, J. M., and E. R. Sholkovitz (1976), The flocculation of iron, aluminium and humates from river water by electrolytes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *40*(7), 847–848, doi:10.1016/0016-7037(76)90036-3.
- Edwards, R., and P. Sedwick (2001), Iron in East Antarctic snow: Implications for atmospheric iron deposition and algal production in Antarctic waters, *Geophys. Res. Lett.*, *28*(20), 3907–3910, doi:10.1029/2001GL012867.
- Edwards, R., P. N. Sedwick, V. Morgan, C. F. Boutron, and S. Hong (1998), Iron in ice cores from Law Dome, East Antarctica: implications for past deposition of aerosol iron, in *Annals of Glaciology, Vol 27, 1998*, vol. 27, edited by W. F. Budd, pp. 365–370, Int Glaciological Soc, Cambridge.
- Elrod, V., W. Berelson, K. Coale, and K. Johnson (2004a), The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets, *Geophysical Research Letters*, *31*(12), doi:10.1029/2004GL020216.
- Elrod, V. A., W. M. Berelson, K. H. Coale, and K. S. Johnson (2004b), The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets, *Geophysical Research Letters*, *31*(12).

- Engrand, C., K. D. McKeegan, L. A. Leshin, G. F. Herzog, C. Schnabel, L. E. Nyquist, and D. E. Brownlee (2005), Isotopic compositions of oxygen, iron, chromium, and nickel in cosmic spherules: Toward a better comprehension of atmospheric entry heating effects, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(22), 5365–5385, doi:10.1016/j.gca.2005.07.002.
- Escoube, R., O. Rouxel, E. Sholkovitz, and O. Donard (2009), Iron isotope systematics in estuaries: The case of North River, Massachusetts (USA), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14), 4045–4059.
- Falvey, D. (1975), Arc reversals, and a tectonic model for the North Fiji Basin, *Explor. Geophys.*, 6(3), 47–49.
- Fantle, M. S., and D. J. DePaolo (2004), Iron isotopic fractionation during continental weathering, *Earth and Planetary Science Letters*, 228(3–4), 547–562.
- Feely, R., G. Massoth, E. Baker, J. Cowen, M. Lamb, and K. Kroglund (1990), The Effect of Hydrothermal Processes on Midwater Phosphorus Distributions in the Northeast Pacific, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 96(3–4), 305–318, doi:10.1016/0012-821X(90)90009-M.
- Field, C., V. Barros, M. Mastrandrea, and et al. (2014), Climate Change 2014: Impacts, Adaptation and Vulnerability,
- Fieux, M. (2010), *L'océan planétaire*, Broché.
- Fine, R., R. Lukas, F. Bingham, M. Warner, and R. Gammon (1994), The Western Equatorial Pacific - a water mass crossroads, *Journal of Geophysical Research-oceans*, 99(C12), 25063–25080.
- Fine, R. A., W. H. Peterson, and H. G. Ostlund (1987), Penetration of tritium into the Tropical Pacific, *J. Phys. Oceanogr.; (United States)*, 17:5.
- Firing, E. (1987), Deep Zonal Currents in the Central Equatorial Pacific, *J. Mar. Res.*, 45(4), 791–812.
- Fitzsimmons, J. N., G. G. Carrasco, J. Wu, S. Roshan, M. Hatta, C. I. Measures, T. Conway, S. G. John, and E. A. Boyle (submitted), Partitioning of dissolved iron and iron isotopes into soluble and colloidal phases along the US GEOTRACES North Atlantic Transect,
- Fitzwater, S. E., K. S. Johnson, V. A. Elrod, J. P. Ryan, L. J. Coletti, S. J. Tanner, R. M. Gordon, and F. P. Chavez (2003), Iron, nutrient and phytoplankton biomass relationships in upwelled waters of the California coastal system, *Cont. Shelf Res.*, 23(16), 1523–1544, doi:10.1016/j.csr.2003.08.004.
- Flament, P., N. Mattielli, L. Aimoz, M. Choel, K. Deboudt, J. de Jong, J. Rimetz-Planchon, and D. Weis (2008), Iron isotopic fractionation in industrial emissions and urban aerosols, *Chemosphere*, 73(11), 1793–1798.
- Fofonoff, N. P., and R. B. Montgomery (1955), The Equatorial Undercurrent in the Light of the Vorticity Equation I, *Tellus*, 7(4), 518–521, doi:10.1111/j.2153-3490.1955.tb01189.x.
- Frew, R. D., D. A. Hutchins, S. Nodder, S. Sanudo-Wilhelmy, A. Tovar-Sanchez, K. Leblanc, C. E. Hare, and P. W. Boyd (2006), Particulate iron dynamics during FeCycle in subantarctic waters southeast of New Zealand, *Global Biogeochemical Cycles*, 20(1).

- Fukumori, I., T. Lee, B. Cheng, and D. Menemenlis (2004), The Origin, Pathway, and Destination of Niño-3 Water Estimated by a Simulated Passive Tracer and Its Adjoint, *Journal of Physical Oceanography*, *34*, 582, doi:10.1175/2515.1.
- Fung, I. Y., S. K. Meyn, I. Tegen, S. C. Doney, J. G. John, and J. K. B. Bishop (2000), Iron supply and demand in the upper ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, *14*(1), 281–295, doi:10.1029/1999GB900059.
- Garcia-Solsona, E., C. Jeandel, M. Labatut, F. Lacan, D. Vance, and V. Chavagnac (2014), Rare Earth Elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *125*, 351–372.
- Gerringa, L. J. A., S. Blain, P. Laan, G. Sarthou, M. J. W. Veldhuis, C. P. D. Brussaard, E. Viollier, and K. R. Timmermans (2008), Fe-binding dissolved organic ligands near the Kerguelen Archipelago in the Southern Ocean (Indian sector), *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, *55*(5-7), 606–621, doi:10.1016/j.dsr2.2007.12.007.
- Gill, J., and M. Gorton (1973), *A proposed geological and geochemical history of eastern Melanesia*, Coleman P.J.
- Ginoux, P., M. Chin, I. Tegen, J. M. Prospero, B. Holben, O. Dubovik, and S.-J. Lin (2001), Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model, *Journal of Geophysical Research*, *106*(D17), 20255, doi:10.1029/2000JD000053.
- Gledhill, M., and K. N. Buck (2012), The organic complexation of iron in the marine environment: a review, *Front. Microbiol.*, *3*, 69, doi:10.3389/fmicb.2012.00069.
- Gledhill, M., and C. Van Den Berg (1994), Determination of Complexation of Iron(III) with Natural Organic Complexing Ligands in Seawater Using Cathodic Stripping Voltammetry, *Mar. Chem.*, *47*(1), 41–54, doi:10.1016/0304-4203(94)90012-4.
- Gobler, C. J., J. R. Donat, J. A. Consolvo, and S. A. Sanudo-Wilhelmy (2002), Physicochemical speciation of iron during coastal algal blooms, *Mar. Chem.*, *77*(1), 71–89, doi:10.1016/S0304-4203(01)00076-7.
- Gordon, R. M., K. H. Coale, and K. S. Johnson (1997), Iron distributions in the equatorial Pacific: Implications for new production, *Limnol. Oceanogr.*, *42*(3), 419–431.
- Gordon, R. M., K. S. Johnson, and K. H. Coale (1998), The behaviour of iron and other trace elements during the IronEx-I and PlumEx experiments in the Equatorial Pacific, *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, *45*(6), 995–1041, doi:10.1016/S0967-0645(98)00012-5.
- Gouriou, Y., and J. Toole (1993), Mean circulation of the upper layers of the western equatorial Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *98*(C12), 22495–22520, doi:10.1029/93JC02513.
- Granger, J., and N. M. Price (1999), The importance of siderophores in iron nutrition of heterotrophic marine bacteria, *Limnol. Oceanogr.*, *44*(3), 541–555.
- Granick, S. (1951), Biosynthesis of Chlorophyll and Related Pigments, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Molec. Biol.*, *2*, 115–144, doi:10.1146/annurev.pp.02.060151.000555.

- Grenier, M., C. Jeandel, and S. Cravatte (submitted), Continental material fluxes quantified using neodymium parameters along modeled thermocline water pathways, *Earth and Planetary Science Letters*.
- Grenier, M., C. Jeandel, F. Lacan, D. Vance, C. Venchiarutti, A. Cros, and S. Cravatte (2013), From the subtropics to the central equatorial Pacific Ocean: Neodymium isotopic composition and rare earth element concentration variations, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *118*(2), 592–618.
- Grenier, M., C. Jeandel, and S. Cravatte (2014), From the subtropics to the equator in the Southwest Pacific: Continental material fluxes quantified using neodymium data along modeled thermocline water pathways, *J. Geophys. Res. Oceans*.
- Gruber, N., and J. L. Sarmiento (1997), Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *11*(2), 235–266, doi:10.1029/97GB00077.
- Guieu, C., and J. M. Martin (2002), The level and fate of metals in the Danube River plume, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, *54*(3), 501–512, doi:10.1006/ecss.2000.0660.
- Guieu, C., S. Bonnet, T. Wagener, and M. D. Loye-Pilot (2005), Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean?, *Geophys. Res. Lett.*, *32*(19), L19608, doi:10.1029/2005GL022962.
- Hand, J. L., N. M. Mahowald, Y. Chen, R. L. Siefert, C. Luo, A. Subramaniam, and I. Fung (2004), Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *109*(D17), D17205, doi:10.1029/2004JD004574.
- Hansen, J., and S. Lebedeff (1987), Global trends of measured surface air temperature, *J. Geophys. Res.*, *92*(D11), 13345–13372, doi:10.1029/JD092iD11p13345.
- Hassler, C. S., V. Schoemann, C. M. Nichols, E. C. V. Butler, and P. W. Boyd (2011), Saccharides enhance iron bioavailability to Southern Ocean phytoplankton, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, *108*(3), 1076–1081, doi:10.1073/pnas.1010963108.
- Homoky, W., S. Severmann, R. Mills, P. Statham, and G. Fones (2009), Pore-fluid Fe isotopes reflect the extent of benthic Fe redox recycling: Evidence from continental shelf and deep-sea sediments, *Geology*, *37*(8), 751–754, doi:10.1130/G25731A.1.
- Homoky, W. B., S. G. John, T. M. Conway, and R. A. Mills (2013), Distinct iron isotopic signatures and supply from marine sediment dissolution, *Nat Commun*, *4*.
- Hudson, R. J. M., and F. M. M. Morel (1993), Trace metal transport by marine microorganisms: implications of metal coordination kinetics, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *40*(1), 129–150, doi:10.1016/0967-0637(93)90057-A.
- Hunter, K. A., M. R. Leonard, P. D. Carpenter, and J. David Smith (1997), Aggregation of iron colloids in estuaries: a heterogeneous kinetics study using continuous mixing of river and sea waters, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *120*(1–3), 111–121, doi:10.1016/S0927-7757(96)03719-3.
- Hutchins, D., and K. Bruland (1994), Grazer-Mediated Regeneration and Assimilation of Fe, Zn and Mn from Planktonic Prey, *Mar. Ecol.-Prog. Ser.*, *110*(2-3), 259–269, doi:10.3354/meps110259.

- Icopini, G. A., A. D. Anbar, S. S. Ruebush, M. Tien, and S. L. Brantley (2004), Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron: The importance of adsorption, *Geology*, *32*(3), 205–208, doi:10.1130/G20184.1.
- Ilina, S. M., F. Poitrasson, S. A. Lapitskiy, Y. V. Alekhin, J. Viers, and O. S. Pokrovsky (2013), Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *101*, 96–111, doi:10.1016/j.gca.2012.10.023.
- Ingri, J., D. Malinovsky, I. Rodushkin, D. C. Baxter, A. Widerlund, P. Andersson, Ö. Gustafsson, W. Forsling, and B. Öhlander (2006), Iron isotope fractionation in river colloidal matter, *Earth and Planetary Science Letters*, *245*(3–4), 792–798.
- Jeandel, C., T. Arsouze, F. Lacan, P. Techine, and J.-C. Dutay (2007), Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins, *Chem. Geol.*, *239*(1–2), 156–164, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.11.013.
- Jeandel, C., B. Peucker-Ehrenbrink, M. T. Jones, C. R. Pearce, E. H. Oelkers, Y. Godderis, F. Lacan, O. Aumont, and T. Arsouze (2011), Ocean margins: The missing term in oceanic element budgets?, *Eos, Transactions American Geophysical Union*, *92*(26), 217–218.
- Jickells, T. . (1999), The inputs of dust derived elements to the Sargasso Sea; a synthesis, *Marine Chemistry*, *68*(1–2), 5–14.
- Jickells, T. D. et al. (2005), Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate, *Science*, *308*(5718), 67–71.
- Johannes, R. (1980), The Ecological Significance of the Submarine Discharge of Groundwater, *Mar. Ecol.-Prog. Ser.*, *3*(4), 365–373, doi:10.3354/meps003365.
- Johansen, A. M., and L. M. Shank (2008), Evidence of DMS and other biogenic gases affecting iron bioavailability in remote marine aerosols, *AGU Fall Meeting Abstracts*, -1, 04.
- John, S. G. (2012), Optimizing sample and spike concentrations for isotopic analysis by double-spike ICPMS, *J. Anal. At. Spectrom.*, *27*(12), 2123–2131, doi:10.1039/C2JA30215B.
- John, S. G., and J. Adkins (2012), The vertical distribution of iron stable isotopes in the North Atlantic near Bermuda, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *26*.
- John, S. G., J. Mendez, J. Moffett, and J. Adkins (2012), The flux of iron and iron isotopes from San Pedro Basin sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *93*, 14–29.
- Johnson, C., B. Beard, and E. Roden (2008), The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in the modern and ancient Earth, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *36*, 457–493, doi:10.1146/annurev.earth.36.031207.124139.
- Johnson, C. M., B. L. Beard, and F. Albarède (2004), Overview and General Concepts, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *55*(1), 1–24, doi:10.2138/gsrng.55.1.1.
- Johnson, G. C., and M. J. McPhaden (1999), Interior Pycnocline Flow from the Subtropical to the Equatorial Pacific Ocean, *Journal of Physical Oceanography*, *29*(12), 3073–3089.

- Johnson, G. C., B. M. Sloyan, W. S. Kessler, and K. E. McTaggart (2002), Direct measurements of upper ocean currents and water properties across the tropical Pacific during the 1990s, *Progress in Oceanography*, *52*(1), 31–61, doi:10.1016/S0079-6611(02)00021-6.
- Johnson, K., K. Coale, V. Elrod, and N. Tindale (1994), Iron Photochemistry in Seawater from the Equatorial Pacific, *Mar. Chem.*, *46*(4), 319–334, doi:10.1016/0304-4203(94)90029-9.
- Johnson, K., R. Gordon, and K. Coale (1997), What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?, *Marine Chemistry*, *57*(3-4), 137–161.
- Johnson, K., F. Chavez, and G. Friederich (1999), Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton RID F-9742-2011, *Nature*, *398*(6729), 697–700.
- Johnson, K. S. (2001), Iron supply and demand in the upper ocean: Is extraterrestrial dust a significant source of bioavailable iron?, *Global Biogeochemical Cycles*, *15*(1), 61–63, doi:10.1029/2000GB001295.
- Johnson, K. S. et al. (2003), Surface ocean-lower atmosphere interactions in the Northeast Pacific Ocean Gyre: Aerosols, iron, and the ecosystem response, *Global Biogeochemical Cycles*, *17*(2), n/a–n/a, doi:10.1029/2002GB002004.
- Johnson, W. K., L. A. Miller, N. E. Sutherland, and C. S. Wong (2005), Iron transport by mesoscale Haida eddies in the Gulf of Alaska, *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, *52*(7-8), 933–953, doi:10.1016/j.dsr2.2004.08.017.
- Jones, M. T., C. R. Pearce, C. Jeandel, S. R. Gislason, E. S. Eiriksdottir, V. Mavromatis, and E. H. Oelkers (2012), Riverine particulate material dissolution as a significant flux of strontium to the oceans, *Earth and Planetary Science Letters*, *355-356*, 51–59, doi:10.1016/j.epsl.2012.08.040.
- De Jong, J., V. Schoemann, J.-L. Tison, S. Becquevort, F. Masson, D. Lannuzel, J. Petit, L. Chou, D. Weis, and N. Mattielli (2007), Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), *Analytica Chimica Acta*, *589*(1), 105–119.
- Karl, D. M. (2002), Nutrient dynamics in the deep blue sea, *Trends Microbiol.*, *10*(9), 410–418, doi:10.1016/S0966-842X(02)02430-7.
- Kashino, Y., M. Aoyama, T. Kawano, N. Hendiarti, Syaefudin, Y. Anantasena, K. Muneyama, and H. Watanabe (1996), The water masses between Mindanao and New Guinea, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *101*(C5), 12391–12400, doi:10.1029/95JC03797.
- Kashino, Y., I. Ueki, Y. Kuroda, and A. Purwandani (2007), Ocean variability north of New Guinea derived from TRITON buoy data, *J. Oceanogr.*, *63*(4), 545–559, doi:10.1007/s10872-007-0049-y.
- Kessler, W. S. (1999), Interannual Variability of the Subsurface High Salinity Tongue South of the Equator at 165°E*, *Journal of Physical Oceanography*, *29*(8), 2038–2049, doi:10.1175/1520-0485(1999)029<2038:IVOTSH>2.0.CO;2.
- King, D., R. Aldrich, and S. Charnecki (1993), Photochemical Redox Cycling of Iron in NaCl Solutions, *Mar. Chem.*, *44*(2-4), 105–120.

- Kraemer, S. M. (2004), Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores, *Aquat. Sci.*, 66(1), 3–18, doi:10.1007/s00027-003-0690-5.
- Kuma, K., and K. Matsunaga (1995), Availability of Colloidal Ferric Oxides to Coastal Marine-Phytoplankton, *Mar. Biol.*, 122(1), 1–11, doi:10.1007/BF00349272.
- Kuma, K., S. Nakabayashi, Y. Suzuki, I. Kudo, and K. Matsunaga (1992), Photo-Reduction of Fe (iii) by Dissolved Organic-Substances and Existence of Fe (ii) in Seawater During Spring Blooms, *Mar. Chem.*, 37(1-2), 15–27, doi:10.1016/0304-4203(92)90054-E.
- Kuma, K., J. Nishioka, and K. Matsunaga (1996), Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators, *Limnol. Oceanogr.*, 41(3), 396–407.
- Kuma, K., J. Tanaka, K. Matsunaga, and K. Matsunaga (2000), Effect of hydroxamate ferrisiderophore complex (ferrichrome) on iron uptake and growth of a coastal marine diatom, *Chaetoceros sociale*, *Limnology and Oceanography*, 45(6), 1235–1244, doi:10.4319/lo.2000.45.6.1235.
- Kustka, A. B., S. A. Sanudo-Wilhelmy, E. J. Carpenter, D. Capone, J. Burns, and W. G. Sunda (2003), Iron requirements for dinitrogen- and ammonium-supported growth in cultures of *Trichodesmium* (IMS 101): Comparison with nitrogen fixation rates and iron: carbon ratios of field populations, *Limnol. Oceanogr.*, 48(5), 1869–1884.
- Kustka, A. B., Y. Shaked, A. J. Milligan, D. W. King, and F. M. M. Morel (2005), Extracellular Production of Superoxide by Marine Diatoms: Contrasting Effects on Iron Redox Chemistry and Bioavailability, *Limnology and Oceanography*, 50(4), 1172–1180, doi:10.2307/3597396.
- Labatut, M., F. Lacan, A. Johansen, A. Radic, F. Poitrasson, and J. W. Murray (in preparation), Iron isotopic compositions of seawater and marine aerosols in the equatorial Pacific Ocean,
- Labatut, M., F. Lacan, C. Pradoux, J. Chmeleff, A. Radic, J. W. Murray, F. Poitrasson, A. Johansen, and F. Thil (submitted), Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives, *Global Biogeochemical Cycles*.
- Labatut, M., A. Radic, F. Lacan, F. Poitrasson, and J. W. Murray (2012), Oceanic cycle of Fe in the western equatorial Pacific and in the Southern Ocean : Insight from its Isotopic composition in the dissolved and particulate fractions,
- Lacan, F., and C. Jeandel (2001), Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns, *Earth and Planetary Science Letters*, 186(3–4), 497–512.
- Lacan, F., M. Labatut, A. Radic, and C. Jeandel (in preparation), Chemical composition of suspended particles in the Atlantic sector of the southern ocean.,
- Lacan, F., A. Radic, C. Jeandel, F. Poitrasson, G. Sarthou, C. Pradoux, and R. Freydier (2008), Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 35, 5 PP.
- Lacan, F., A. Radic, M. Labatut, C. Jeandel, F. Poitrasson, G. Sarthou, C. Pradoux, J. Chmeleff, and R. Freydier (2010), High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS, *Analytical Chemistry*, 82(17), 7103–7111.

- Laes, A., S. Blain, P. Laan, S. J. Ussher, E. P. Achterberg, P. Treguer, and H. J. W. de Baar (2007), Sources and transport of dissolved iron and manganese along the continental margin of the Bay of Biscay, *Biogeosciences*, *4*(2), 181–194.
- Lam, P., and J. Bishop (2008), The continental margin is a key source of iron to the HNLC North Pacific Ocean, *Geophysical Research Letters*, *35*(7), doi:10.1029/2008GL033294.
- Lam, P. J., J. K. B. Bishop, C. C. Henning, M. A. Marcus, G. A. Waychunas, and I. Y. Fung (2006), Wintertime phytoplankton bloom in the subarctic Pacific supported by continental margin iron, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *20*(1), GB1006, doi:10.1029/2005GB002557.
- Landing, W., and B. Lewis (1991), Collection, processing and analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals., *Geophysical Monograph*, *63*, 263–272.
- Landing, W. M., and K. W. Bruland (1987), The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *51*(1), 29–43, doi:10.1016/0016-7037(87)90004-4.
- Landing, W. M., and S. Westerlund (1988), The solution chemistry of iron(II) in Framvaren Fjord, *Marine Chemistry*, *23*(3–4), 329–343.
- Lindstrom, E., R. Lukas, R. Fine, E. Firing, S. Godfrey, G. Meyers, and M. Tsuchiya (1987), The Western Equatorial Pacific Ocean Circulation Study, *Nature*, *330*(6148), 533–537, doi:10.1038/330533a0.
- Lindstrom, E., J. Butt, R. Lukas, and S. Godfrey (1990), The Flow through Vitiaz Strait and St. George's Channel, Papua New Guinea, in *The Physical Oceanography of Sea Straits*, edited by L. J. Pratt, pp. 171–189, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Liu, X., and F. J. Millero (2002), The solubility of iron in seawater, *Marine Chemistry*, *77*(1), 43–54, doi:10.1016/S0304-4203(01)00074-3.
- Loscher, B. M., H. J. W. DeBaar, J. T. M. DeJong, C. Veth, and F. Dehairs (1997), The distribution of Fe in the Antarctic Circumpolar Current, *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, *44*(1–2), 143–187, doi:10.1016/S0967-0645(96)00101-4.
- Luo, C., N. Mahowald, T. Bond, P. Y. Chuang, P. Artaxo, R. Siefert, Y. Chen, and J. Schauer (2008), Combustion iron distribution and deposition, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *22*(1).
- Mackenzie, F., R. Lantzy, and V. Paterson (1979), Global Trace-Metal Cycles and Predictions, *Journal of the International Association for Mathematical Geology*, *11*(2), 99–142, doi:10.1007/BF01028961.
- Mackey, D. J., J. E. O'Sullivan, R. J. Watson, and G. Dal Pont (2002), Trace metals in the Western Pacific: temporal and spatial variability in the concentrations of Cd, Cu, Mn and Ni, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *49*(12), 2241–2259, doi:10.1016/S0967-0637(02)00124-3.
- Mahowald, N. M. (2003), A less dusty future?, *Geophysical Research Letters*, *30*(17), doi:10.1029/2003GL017880.
- Mahowald, N. M., A. R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, R. A. Duce, T. D. Jickells, N. Kubilay, J. M. Prospero, and I. Tegen (2005), Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, *19*(4), GB4025, doi:10.1029/2004GB002402.

- Majestic, B. J., A. D. Anbar, and P. Herckes (2009a), Elemental and iron isotopic composition of aerosols collected in a parking structure, *Sci. Total Environ.*, *407*(18), 5104–5109.
- Majestic, B. J., A. D. Anbar, and P. Herckes (2009b), Stable Isotopes as a Tool to Apportion Atmospheric Iron, *Environ. Sci. Technol.*, *43*(12), 4327–4333.
- Maldonado, M. T., and N. M. Price (2001), Reduction and transport of organically bound iron by *Thalassiosira oceanica* (Bacillariophyceae), *J. Phycol.*, *37*(2), 298–309, doi:10.1046/j.1529-8817.2001.037002298.x.
- Maldonado, M. T., A. E. Allen, J. S. Chong, K. Lin, D. Leus, N. Karpenko, and S. L. Harris (2006), Copper-dependent iron transport in coastal and oceanic diatoms, *Limnol. Oceanogr.*, *51*(4), 1729–1743.
- Maranger, R., D. F. Bird, and N. M. Price (1998), Iron acquisition by photosynthetic marine phytoplankton from ingested bacteria, *Nature*, *396*(6708), 248–251.
- Marin, F., E. Kestenare, T. Delcroix, F. Durand, S. Cravatte, G. Eldin, and R. Bourdalle-Badie (2010), Annual reversal of the Equatorial intermediate current in the Pacific : observations and model diagnostics, *Journal of Physical Oceanography*, *40*(5), 915–933, doi:10.1175/2009jpo4318.1.
- Martin, J., and R. Gordon (1988), Northeast Pacific Iron Distributions in Relation to Phytoplankton Productivity, *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers*, *35*(2), 177–196, doi:10.1016/0198-0149(88)90035-0.
- Martin, J. H. (1990), Glacial-interglacial CO₂ change: The Iron Hypothesis, *Paleoceanography*, *5*(1), PP. 1–13.
- Martin, J. H., and S. E. Fitzwater (1988), Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature*, *331*(6154), 341–343, doi:10.1038/331341a0.
- Martin, J. H. et al. (1994), Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, *371*(6493), 123–129, doi:10.1038/371123a0.
- Martinez-Garcia, A., D. M. Sigman, H. Ren, R. F. Anderson, M. Straub, D. A. Hodell, S. L. Jaccard, T. I. Eglinton, and G. H. Haug (2014), Iron Fertilization of the Subantarctic Ocean During the Last Ice Age, *Science*, *343*(6177), 1347–1350, doi:10.1126/science.1246848.
- Mawji, E., M. Gledhill, J. Milton, G. Tarran, S. Ussher, A. Thompson, G. Wolff, P. Worsfold, and E. Achterberg (2008), Hydroxamate Siderophores: Occurrence and Importance in the Atlantic Ocean, *Environmental Science & Technology*, *42*(23), 8675–8680, doi:10.1021/es801884r.
- Mayer, L. M. (1982), Retention of riverine iron in estuaries, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *46*(6), 1003–1009, doi:10.1016/0016-7037(82)90055-2.
- Mead, C., P. Herckes, B. J. Majestic, and A. D. Anbar (2013), Source apportionment of aerosol iron in the marine environment using iron isotope analysis, *Geophys. Res. Lett.*, *40*(21), 5722–5727, doi:10.1002/2013GL057713.
- Measures, C., W. Landing, M. Brown, and C. Buck (2008), A commercially available rosette system for trace metal-clean sampling, *Limnology and Oceanography: Methods*, *6*.

- Melet, A., L. Gourdeau, W. S. Kessler, J. Verron, and J.-M. Molines (2010), Thermocline Circulation in the Solomon Sea: A Modeling Study, *J. Phys. Oceanogr.*, *40*(6), 1302–1319, doi:10.1175/2009JPO4264.1.
- Menard, H. W., and S. M. Smith (1966), Hypsometry of ocean basin provinces, *J. Geophys. Res.*, *71*(18), 4305–4325, doi:10.1029/JZ071i018p04305.
- Millero, F., S. Sotolongo, and M. Izaguirre (1987), The Oxidation-Kinetics of Fe(ii) in Seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *51*(4), 793–801, doi:10.1016/0016-7037(87)90093-7.
- Milliman, J., and R. Meade (1983), World-Wide Delivery of River Sediment to the Oceans, *J. Geol.*, *91*(1), 1–21.
- Milliman, J. D. (1995), Sediment discharge to the ocean from small mountainous rivers: The New Guinea example, *Geo-Mar. Lett.*, *15*(3-4), 127–133, doi:10.1007/BF01204453.
- Milliman, J. D., and J. P. M. Syvitski (1992), Geomorphic/Tectonic Control of Sediment Discharge to the Ocean: The Importance of Small Mountainous Rivers, *The Journal of Geology*, *100*(5), 525–544, doi:10.1086/629606.
- Milliman, J. D., K. L. Farnsworth, and C. S. Albertin (1999), Flux and fate of fluvial sediments leaving large islands in the East Indies, *Journal of Sea Research*, *41*(1–2), 97–107.
- Mioni, C. E., L. Poorvin, and S. W. Wilhelm (2005), Virus and siderophore-mediated transfer of available Fe between heterotrophic bacteria: characterization using an Fe-specific bioreporter, *Aquat. Microb. Ecol.*, *41*(3), 233–245, doi:10.3354/ame041233.
- Moffett, J. W., T. J. Goeffert, and S. W. A. Naqvi (2007), Reduced iron associated with secondary nitrite maxima in the Arabian Sea, *Deep-Sea Res. Part I-Oceanogr. Res. Pap.*, *54*(8), 1341–1349, doi:10.1016/j.dsr.2007.04.004.
- Montoya, J. P., C. M. Holl, J. P. Zehr, A. Hansen, T. A. Villareal, and D. G. Capone (2004), High rates of N₂ fixation by unicellular diazotrophs in the oligotrophic Pacific Ocean, *Nature*, *430*(7003), 1027–1032, doi:10.1038/nature02824.
- Moore, J., and O. Braucher (2008a), Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean, *Biogeosciences*, *5*(3), 631–656.
- Moore, J. K., and O. Braucher (2008b), Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean, *Biogeosciences*, *5*(3), 631–656.
- Moore, J. K., S. C. Doney, D. M. Glover, and I. Y. Fung (2002), Iron cycling and nutrient-limitation patterns in surface waters of the World Ocean, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *49*(1–3), 463–507.
- Morel, F. M. M., and N. M. Price (2003), The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans, *Science*, *300*(5621), 944–947, doi:10.1126/science.1083545.
- Morel, F. M. M., A. B. Kustka, and Y. Shaked (2008), The role of unchelated Fe in the iron nutrition of phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, *53*(1), 400–404, doi:10.4319/lo.2008.53.1.0400.
- Munk, W. H. (1950), ON THE WIND-DRIVEN OCEAN CIRCULATION, *Journal of Meteorology*, *7*(2), 80–93, doi:10.1175/1520-0469(1950)007<0080:OTWDOC>2.0.CO;2.

- Murray, J. W., R. T. Barber, M. R. Roman, M. P. Bacon, and R. A. Feely (1994), Physical and Biological Controls on Carbon Cycling in the Equatorial Pacific, *Science*, 266(5182), 58–65, doi:10.1126/science.266.5182.58.
- Nicol, S., A. Bowie, S. Jarman, D. Lannuzel, K. M. Meiners, and P. Van Der Merwe (2010), Southern Ocean iron fertilization by baleen whales and Antarctic krill, *Fish and Fisheries*, 11(2), 203–209, doi:10.1111/j.1467-2979.2010.00356.x.
- Nishioka, J., and S. Takeda (2000), Change in the concentrations of iron in different size fractions during growth of the oceanic diatom *Chaetoceros* sp.: importance of small colloidal iron, *Mar. Biol.*, 137(2), 231–238, doi:10.1007/s002270000347.
- Nishioka, J., S. Takeda, C. S. Wong, and W. K. Johnson (2001), Size-fractionated iron concentrations in the northeast Pacific Ocean: distribution of soluble and small colloidal iron, *Mar. Chem.*, 74(2-3), 157–179, doi:10.1016/S0304-4203(01)00013-5.
- Nishioka, J., S. Takeda, I. Kudo, D. Tsumune, T. Yoshimura, K. Kuma, and A. Tsuda (2003), Size-fractionated iron distributions and iron-limitation processes in the subarctic NW Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 30(14), 1730, doi:10.1029/2002GL016853.
- Nishioka, J., S. Takeda, H. J. W. de Baar, P. L. Croot, M. Boye, P. Laan, and K. R. Timmermans (2005), Changes in the concentration of iron in different size fractions during an iron enrichment experiment in the open Southern Ocean, *Mar. Chem.*, 95(1-2), 51–63, doi:10.1016/j.marchem.2004.06.040.
- Nodwell, L. M., and N. M. Price (2001), Direct use of inorganic colloidal iron by marine mixotrophic phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 46(4), 765–777.
- Pena, M., M. Lewis, and J. Cullen (1994), New Production in the Warm Waters of the Tropical Pacific-Ocean, *J. Geophys. Res.-Oceans*, 99(C7), 14255–14268, doi:10.1029/94JC00603.
- Plane, J. M. C. (2012), Cosmic dust in the earth's atmosphere, *Chem Soc Rev*, 41(19), 6507–6518, doi:10.1039/c2cs35132c.
- Poitrasson, F. (2006), On the iron isotope homogeneity level of the continental crust, *Chem. Geol.*, 235(1-2), 195–200, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.06.010.
- Poitrasson, F., and R. Freydier (2005), Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS, *Chemical Geology*, 222(1-2), 132–147.
- Poitrasson, F. et al. (2014), Iron isotope composition of the bulk waters and sediments from the Amazon River Basin, *Chemical Geology*, 377, 1–11, doi:10.1016/j.chemgeo.2014.03.019.
- Pollard, R. T. et al. (2009), Southern Ocean deep-water carbon export enhanced by natural iron fertilization, *Nature*, 457(7229), 577–U81, doi:10.1038/nature07716.
- Poorvin, L., J. M. Rinta-Kanto, D. A. Hutchins, and S. W. Wilhelm (2004), Viral release of iron and its bioavailability to marine plankton, *Limnol. Oceanogr.*, 49(5), 1734–1741.
- Qu, T., and E. J. Lindstrom (2002), A Climatological Interpretation of the Circulation in the Western South Pacific*, *Journal of Physical Oceanography*, 32(9), 2492–2508.

- Qu, T., S. Gao, I. Fukumori, R. A. Fine, and E. J. Lindstrom (2009), Origin and Pathway of Equatorial 13°C Water in the Pacific Identified by a Simulated Passive Tracer and Its Adjoint, *Journal of physical oceanography*, 39(8), 1836–1853.
- Radic, A. (2011), Les isotopes du fer dans l'eau de mer : un nouveau traceur de la biogéochimie océanique, THESE, Université Paul Sabatier - Toulouse III, January.
- Radic, A., F. Lacan, and J. W. Murray (2011), Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle, *Earth and Planetary Science Letters*, 306(1–2), 1–10.
- Raiswell, R., and D. E. Canfield (2012), The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present, *Geochemical Perspectives*, 1(1), 1–2.
- Raiswell, R., L. G. Benning, M. Tranter, and S. Tulaczyk (2008), Bioavailable iron in the Southern Ocean: the significance of the iceberg conveyor belt, *Geochem. Trans.*, 9, 7, doi:10.1186/1467-4866-9-7.
- Rees, A. P., C. S. Law, and E. M. S. Woodward (2006), High rates of nitrogen fixation during an in-situ phosphate release experiment in the Eastern Mediterranean Sea, *Geophys. Res. Lett.*, 33(10), L10607, doi:10.1029/2006GL025791.
- Revels, B. N., and S. John (2012), Chemical leaching methods and measurements of marine labile particulate Fe, *AGU Fall Meeting Abstracts*, I766.
- Rich, H., and F. Morel (1990), Availability of Well-Defined Iron Colloids to the Marine Diatom *Thalassiosira-Weissflogii*, *Limnol. Oceanogr.*, 35(3), 652–662.
- Ridgway, K. R., J. S. Godfrey, G. Meyers, and R. Bailey (1993), Sea level response to the 1986–1987 El Niño-Southern Oscillation Event in the western Pacific in the vicinity of Papua New Guinea, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 98(C9), 16387–16395, doi:10.1029/93JC00766.
- Rijkenberg, M. J. A., A. C. Fischer, J. J. Kroon, L. J. A. Gerringa, K. R. Timmermans, H. T. Wolterbeek, and H. J. W. de Baar (2005), The influence of UV irradiation on the photoreduction of iron in the Southern Ocean, *Mar. Chem.*, 93(2–4), 119–129, doi:10.1016/j.marchem.2004.03.021.
- Rodellas, V., J. Garcia-Orellana, A. Tovar-Sanchez, G. Basterretxea, J. M. Lopez-Garcia, D. Sanchez-Quiles, E. Garcia-Solsona, and P. Masque (2014), Submarine groundwater discharge as a source of nutrients and trace metals in a Mediterranean bay (Palma Beach, Balearic Islands), *Mar. Chem.*, 160, 56–66, doi:10.1016/j.marchem.2014.01.007.
- Rodgers, K. B., B. Blanke, G. Madec, O. Aumont, P. Ciais, and J.-C. Dutay (2003), Extratropical sources of Equatorial Pacific upwelling in an OGCM, *Geophysical Research Letters*, 30(2), doi:10.1029/2002GL016003.
- Roe, J. ., A. . Anbar, and J. Barling (2003), Nonbiological fractionation of Fe isotopes: evidence of an equilibrium isotope effect, *Chemical Geology*, 195(1–4), 69–85, doi:10.1016/S0009-2541(02)00389-3.
- Rouxel, O., W. Shanks, W. Bach, and K. Edwards (2008a), Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific rise 9-10 degrees N, *Chemical Geology*, 252(3–4), 214–227.

- Rouxel, O., E. Sholkovitz, M. Charette, and K. Edwards (2008b), Iron isotope fractionation in subterranean estuaries, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *72*(14), 3413–3430.
- Rowe, G. D., E. Firing, and G. C. Johnson (2000), Pacific Equatorial Subsurface Countercurrent Velocity, Transport, and Potential Vorticity, *Journal of Physical Oceanography*, *30*(6), 1172–1187.
- Roy, M., J. B. Martin, J. Cherrier, J. E. Cable, and C. G. Smith (2010), Influence of sea level rise on iron diagenesis in an east Florida subterranean estuary, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *74*(19), 5560–5573, doi:10.1016/j.gca.2010.07.007.
- Roy, M., O. Rouxel, J. B. Martin, and J. E. Cable (2012), Iron isotope fractionation in a sulfide-bearing subterranean estuary and its potential influence on oceanic Fe isotope flux, *Chem. Geol.*, *300*, 133–142, doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.022.
- Roy-Barman, M., and C. Jeandel (2011), *Géochimie marine circulation océanographique, cycle du carbone et changement climatique*, Vuibert : Société géologique de France., Paris.
- Rue, E. L., and K. W. Bruland (1995), Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method, *Marine Chemistry*, *50*(1-4), 117–138, doi:10.1016/0304-4203(95)00031-L.
- Rueter, J. G., D. A. Hutchins, R. W. Smith, and N. L. Unsworth (1992), Iron nutrition of Trichodesmium, in *Marine Pelagic Cyanobacteria: Trichodesmium and other Diazotrophs*, edited by E. J. Carpenter, D. G. Capone, and J. G. Rueter, pp. 289–306, Springer Netherlands.
- Ryan, J. P., I. Ueki, Y. Chao, H. Zhang, P. S. Polito, and F. P. Chavez (2006), Western Pacific modulation of large phytoplankton blooms in the central and eastern equatorial Pacific, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, *111*(G2).
- Dos Santos Pinheiro, G. M., F. Poitrasson, F. Sondag, L. C. Vieira, and M. M. Pimentel (2013), Iron isotope composition of the suspended matter along depth and lateral profiles in the Amazon River and its tributaries, *Journal of South American Earth Sciences*, *44*, 35–44.
- Sarthou, G. (2009), *Le cycle biogéochimique du fer en milieu océanique*, HDR.
- Sarthou, G., C. Jeandel, L. Brisset, D. Amouroux, T. Besson, and O. F. X. Donard (1997), Fe and H₂O₂ distributions in the upper water column in the Indian sector of the Southern Ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *147*(1-4), 83–92, doi:10.1016/S0012-821X(97)00004-6.
- Sarthou, G. et al. (2003), Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean, *deep-sea research part i-oceanographic research papers*, *50*(10-11), 1339–1352, doi:10.1016/S0967-0637(03)00126-2.
- Schmidt, K. et al. (2011), Seabed foraging by Antarctic krill: Implications for stock assessment, benthic-pelagic coupling, and the vertical transfer of iron, *Limnol. Oceanogr.*, *56*(4), 1411–1428, doi:10.4319/lo.2011.56.4.1411.
- Schmidt, M. A., Y. H. Zhang, and D. A. Hutchins (1999), Assimilation of Fe and carbon by marine copepods from Fe-limited and Fe-replete diatom prey, *J. Plankton Res.*, *21*(9), 1753–1764, doi:10.1093/plankt/21.9.1753.

- Schoemann, V., H. J. W. de Baar, J. T. M. de Jong, and C. Lancelot (1998), Effects of phytoplankton blooms on the cycling of manganese and iron in coastal waters, *Limnol. Oceanogr.*, **43**(7), 1427–1441.
- Schoenberg, R., and F. von Blanckenburg (2005), An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS, *international journal of mass spectrometry*, **242**(2-3), 257–272, doi:10.1016/j.ijms.2004.11.025.
- Sedwick, P. N., and G. R. DiTullio (1997), Regulation of algal blooms in Antarctic shelf waters by the release of iron from melting sea ice, *Geophys. Res. Lett.*, **24**(20), 2515–2518, doi:10.1029/97GL02596.
- Sedwick, P. N., E. R. Sholkovitz, and T. M. Church (2007), Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **8**.
- Severmann, S., C. M. Johnson, B. L. Beard, C. R. German, H. N. Edmonds, H. Chiba, and D. R. H. Green (2004), The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14'N, *Earth and Planetary Science Letters*, **225**(1–2), 63–76.
- Severmann, S., C. Johnson, B. Beard, and J. McManus (2006), The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments, *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, **70**(8), 2006–2022, doi:10.1016/j.gca.2006.01.007.
- Severmann, S., T. W. Lyons, A. Anbar, J. McManus, and G. Gordon (2008), Modern iron isotope perspective on the benthic iron shuttle and the redox evolution of ancient oceans, *Geology*, **36**(6), 487–490, doi:10.1130/G24670A.1.
- Severmann, S., J. McManus, W. Berelson, and D. Hammond (2010), The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(14), 3984–4004.
- Shaked, Y., A. B. Kustka, and F. M. M. Morel (2005), A general kinetic model for iron acquisition by eukaryotic phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, **50**(3), 872–882.
- Sharma, M., M. Polizzotto, and A. Anbar (2001), Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge, *Earth and Planetary Science Letters*, **194**(1-2), 39–51.
- Sholkovitz, E. R. (1976), Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**(7), 831–845, doi:10.1016/0016-7037(76)90035-1.
- Sholkovitz, E. R., H. Elderfield, R. Szymczak, and K. Casey (1999), Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean, *Mar. Chem.*, **68**(1-2), 39–57.
- Siebert, C., T. F. Nägler, and J. D. Kramers (2001), Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **2**(7), 1032, doi:10.1029/2000GC000124.
- Slemons, L., T. Gorgues, O. Aumont, C. Menkes, and J. W. Murray (2009), Biogeochemical impact of a model western iron source in the Pacific Equatorial Undercurrent, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **56**(12), 2115–2128.

- Slemons, L. O., J. W. Murray, J. Resing, B. Paul, and P. Dutrieux (2010), Western Pacific coastal sources of iron, manganese, and aluminum to the Equatorial Undercurrent, *Global Biogeochem. Cycles*, *24*, 16 PP.
- Slomp, C. P., J. F. P. Malschaert, L. Lohse, and W. VanRaaphorst (1997), Iron and manganese cycling in different sedimentary environments on the North Sea continental margin, *Cont. Shelf Res.*, *17*(9), 1083–1117, doi:10.1016/S0278-4343(97)00005-8.
- Smith, K. L., B. H. Robison, J. J. Helly, R. S. Kaufmann, H. A. Ruhl, T. J. Shaw, B. S. Twining, and M. Vernet (2007), Free-drifting icebergs: Hot spots of chemical and biological enrichment in the Weddell Sea, *Science*, *317*(5837), 478–482.
- Sokolov S., and Rintoul S. (2000), Circulation and water masses of the southwest Pacific: WOCE Section PII, Papua New Guinea to Tasmania, *Journal of Marine Research*, *58*(2), 223–268.
- Staal, M., F. J. R. Meysman, and L. J. Stal (2003), Temperature excludes N-2-fixing heterocystous cyanobacteria in the tropical oceans, *Nature*, *425*(6957), 504–507, doi:10.1038/nature01999.
- Staubwasser, M., F. von Blanckenburg, and R. Schoenberg (2006), Iron isotopes in the early marine diagenetic iron cycle, *Geology*, *34*(8), 629–632.
- Staubwasser, M., R. Schoenberg, F. von Blanckenburg, S. Krueger, and C. Pohl (2013), Isotope fractionation between dissolved and suspended particulate Fe in the oxic and anoxic water column of the Baltic Sea, *Biogeosciences*, *10*(1), 233–245.
- Stemmann, L., G. A. Jackson, and D. Ianson (2004), A vertical model of particle size distributions and fluxes in the midwater column that includes biological and physical processes - Part I: model formulation, *Deep-Sea Res. Part I-Oceanogr. Res. Pap.*, *51*(7), 865–884, doi:10.1016/j.dsr.2004.03.001.
- Stramma, L., G. C. Johnson, E. Firing, and S. Schmidtko (2010), Eastern Pacific oxygen minimum zones: Supply paths and multidecadal changes, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *115*(C9), n/a–n/a, doi:10.1029/2009JC005976.
- Sunda, W., and S. Huntsman (1995), Iron Uptake and Growth Limitation in Oceanic and Coastal Phytoplankton, *Mar. Chem.*, *50*(1-4), 189–206, doi:10.1016/0304-4203(95)00035-P.
- Swap, R., S. Ulanski, M. Cobbett, and M. Garstang (1996), Temporal and spatial characteristics of Saharan dust outbreaks, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *101*(D2), 4205–4220, doi:10.1029/95JD03236.
- Tachikawa, K., O. Cartapanis, L. Vidal, L. Beaufort, T. Barlyaeva, and E. Bard (2011), The precession phase of hydrological variability in the Western Pacific Warm Pool during the past 400 ka, *Quaternary Science Reviews*, *30*(25–26), 3716–3727.
- Tagliabue, A., L. Bopp, and O. Aumont (2009), Evaluating the importance of atmospheric and sedimentary iron sources to Southern Ocean biogeochemistry, *Geophysical Research Letters*, *36*.
- Tagliabue, A. et al. (2010), Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory, *Nature Geosci.*, *3*(4), 252–256.
- Talley, L. D. (1993), Distribution and Formation of North Pacific Intermediate Water, *Journal of Physical Oceanography*, *23*(3), 517–537.

- Taniguchi, M., W. C. Burnett, J. E. Cable, and J. V. Turner (2002), Investigation of submarine groundwater discharge, *Hydrol. Process.*, *16*(11), 2115–2129, doi:10.1002/hyp.1145.
- Taylor, P. D. P., R. Maeck, F. Hendrickx, and P. De Bièvre (1993), The gravimetric preparation of synthetic mixtures of iron isotopes, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, *128*(1–2), 91–97, doi:10.1016/0168-1176(93)87018-N.
- Taylor, S., C. M. O. Alexander, J. Delaney, P. Ma, G. F. Herzog, and C. Engrand (2005), Isotopic fractionation of iron, potassium, and oxygen in stony cosmic spherules: Implications for heating histories and sources, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *69*(10), 2647–2662, doi:10.1016/j.gca.2004.11.027.
- Taylor, S. R. (1964), Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *28*(8), 1273–1285, doi:10.1016/0016-7037(64)90129-2.
- Teutsch, N., U. von Gunten, D. Porcelli, O. A. Cirpka, and A. N. Halliday (2005), Adsorption as a cause for iron isotope fractionation in reduced groundwater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *69*(17), 4175–4185, doi:10.1016/j.gca.2005.04.007.
- Thomas, W. (1979), Anomalous-nutrient-chlorophyll interrelationships in the offshore Eastern Tropical Pacific Ocean, , *v. 37, no. 2, p. 327-336*.
- Tomczak, M., and J. S. Godfrey (2003), *Regional Oceanography: An Introduction*, Daya.
- Toner, B. M., S. C. Fakra, S. J. Manganini, C. M. Santelli, M. A. Marcus, J. Moffett, O. Rouxel, C. R. German, and K. J. Edwards (2009), Preservation of iron(II) by carbon-rich matrices in a hydrothermal plume, *Nat. Geosci.*, *2*(3), 197–201, doi:10.1038/NGEO433.
- Torres-Padron, M. E., M. D. Gelado-Caballero, C. Collado-Sanchez, V. F. Siruela-Matos, P. J. Cardona-Castellano, and J. J. Hernandez-Brito (2002), Variability of dust inputs to the CANIGO zone, *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, *49*(17), 3455–3464, doi:10.1016/S0967-0645(02)00091-7.
- Tovar-Sanchez, A., C. M. Duarte, S. Hernández-León, and S. A. Sañudo-Wilhelmy (2007), Krill as a central node for iron cycling in the Southern Ocean, *Geophysical Research Letters*, *34*(11), n/a–n/a, doi:10.1029/2006GL029096.
- Trick, C., R. Andersen, N. Price, A. Gillam, and P. Harrison (1983), Examination of Hydroxamate-Siderophore Production by Neritic Eukaryotic Marine-Phytoplankton, *Mar. Biol.*, *75*(1), 9–17, doi:10.1007/BF00392625.
- Tsuchiya, M. (1968), *Upper waters of the intertropical Pacific Ocean*, Johns Hopkins Press.
- Tsuchiya, M. (1981), The origin of the Pacific Equatorial 13°C Water, *Journal of Physical Oceanography*, *11*, 794–812.
- Tsuchiya, M., and L. D. Talley (1998), A Pacific hydrographic section at 88°W: Water-property distribution, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *103*(C6), 12899–12918.
- Tsuchiya, M., R. Lukas, and R. Fine (1989), Source waters of the Pacific equatorial undercurrent, *Progress in Oceanography*, *23*, 101–147.

- Turekian, K., and K. Wedepohl (1961), Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust, *Geological Society of America Bulletin*, 72(2), 175–192, doi:10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTAIS]2.0.CO;2.
- Turner, D. R., and K. A. Hunter (2001), *The biogeochemistry of iron in seawater*, John Wiley and Sons.
- Urey, H. C. (1947), The thermodynamic properties of isotopic substances, *J. Chem. Soc.*, (0), 562–581, doi:10.1039/JR9470000562.
- Ussher, S. J., E. P. Achterberg, and P. J. Worsfold (2004), Marine Biogeochemistry of Iron, *Environ. Chem.*, 1(2), 67–80, doi:10.1071/EN04053.
- Ussher, S. J., P. J. Worsfold, E. P. Achterberg, A. Laes, S. Blain, P. Laan, and H. J. W. de Baar (2007), Distribution and redox speciation of dissolved iron on the European continental margin, *Limnol. Oceanogr.*, 52(6), 2530–2539, doi:10.4319/lo.2007.52.6.2530.
- Ussher, S. J., E. P. Achterberg, G. Sarthou, P. Laan, H. J. W. de Baar, and P. J. Worsfold (2010), Distribution of size fractionated dissolved iron in the Canary Basin, *Mar. Environ. Res.*, 70(1), 46–55, doi:10.1016/j.marenvres.2010.03.001.
- Ussher, S. J., E. P. Achterberg, C. Powell, A. R. Baker, T. D. Jickells, R. Torres, and P. J. Worsfold (2013), Impact of atmospheric deposition on the contrasting iron biogeochemistry of the North and South Atlantic Ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, n/a–n/a, doi:10.1002/gbc.20056.
- Valiela, J. M. T. (1978), Nutrient and particulate fluxes in a salt marsh ecosystem: tidal exchanges and inputs by precipitation and groundwater, *Limnology and Oceanography*, 23, 798–812.
- Voelker, B. M., and D. L. Sedlak (1995), Iron reduction by photoproduced superoxide in seawater, *Marine Chemistry*, 50(1–4), 93–102, doi:10.1016/0304-4203(95)00029-Q.
- Voelker, B. M., F. M. M. Morel, and B. Sulzberger (1997), Iron redox cycling in surface waters: Effects of humic substances and light, *Environ. Sci. Technol.*, 31(4), 1004–1011, doi:10.1021/es9604018.
- Waeles, M., A. Baker, T. Jickells, and J. Hoogewerff (2007), Global dust teleconnections: aerosol iron solubility and stable isotope composition, *Environmental Chemistry*, 4(4), 233–237.
- Wagener, T., C. Guieu, R. Losno, S. Bonnet, and N. Mahowald (2008), Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications, *Glob. Biogeochem. Cycle*, 22(2), GB2006, doi:10.1029/2007GB002984.
- Watson, A. J., D. C. E. Bakker, A. J. Ridgwell, P. W. Boyd, and C. S. Law (2000), Effect of iron supply on Southern Ocean CO₂ uptake and implications for glacial atmospheric CO₂, *Nature Insight: Apoptosis*, 407(6805), 730–733.
- Weber, L., C. Völker, A. Oschlies, and H. Burchard (2007), Iron profiles and speciation of the upper water column at the Bermuda Atlantic time-series Study site: a model based sensitivity study, *Biogeosciences Discuss.*, 4(2), 823–869, doi:10.5194/bgd-4-823-2007.
- Wedepohl, K. (1995), The composition of the continental crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232, doi:10.1016/0016-7037(95)00038-2.

- Welch, K. D., T. Z. Davis, and S. D. Aust (2002), Iron autoxidation and free radical generation: Effects of buffers, ligands, and chelators, *Arch. Biochem. Biophys.*, *397*(2), 360–369, doi:10.1006/abbi.2001.2694.
- Welch, S. A., B. L. Beard, C. M. Johnson, and P. S. Braterman (2003), Equilibrium Fe isotope fractionation between ferrous and ferric iron, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *67*(18), A529–A529.
- Wells, M., and L. Mayer (1991), The Photoconversion of Colloidal Iron Oxyhydroxides in Seawater, *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers*, *38*(11), 1379–1395, doi:10.1016/0198-0149(91)90012-5.
- Wells, M., N. Zorkin, and A. Lewis (1983), The Role of Colloid Chemistry in Providing a Source of Iron to Phytoplankton, *J. Mar. Res.*, *41*(4), 731–746.
- Wells, M., N. Price, and K. Bruland (1995), Iron Chemistry in Seawater and Its Relationship to Phytoplankton - a Workshop Report, *Mar. Chem.*, *48*(2), 157–182, doi:10.1016/0304-4203(94)00055-1.
- Wells, M. L., G. J. Smith, and K. W. Bruland (2000), The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett Bay, RI, *Mar. Chem.*, *71*(1-2), 143–163, doi:10.1016/S0304-4203(00)00046-3.
- Wetz, M. S., B. Hales, Z. Chase, P. A. Wheeler, and M. M. Whitney (2006), Riverine input of macronutrients, iron, and organic matter to the coastal ocean off Oregon, USA, during the winter, *Limnol. Oceanogr.*, *51*(5), 2221–2231.
- Weyer, S., and J. Schwieters (2003), High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS, *international journal of mass spectrometry*, *226*(3), 355–368, doi:10.1016/S1387-3806(03)00078-2.
- Wiederhold, J. G., S. M. Kraemer, N. Teutsch, A. N. Halliday, and R. Kretzschmar (2005), Iron isotope fractionation during goethite dissolution by oxalate, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *69*(10), A221–A221.
- Windom, H. L., W. S. Moore, L. F. H. Niencheski, and R. A. Jahnke (2006), Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean, *Marine Chemistry*, *102*(3–4), 252–266.
- Witter, A. E., D. A. Hutchins, A. Butler, and G. W. Luther (2000), Determination of conditional stability constants and kinetic constants for strong model Fe-binding ligands in seawater, *Mar. Chem.*, *69*(1-2), 1–17, doi:10.1016/S0304-4203(99)00087-0.
- Woodhead, J., J. Hergt, M. Sandiford, and W. Johnson (2010), The big crunch: Physical and chemical expressions of arc/continent collision in the Western Bismarck arc, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *190*(1-2), 11–24.
- Wu, J., and G. Luther (1994), Size-Fractionated Iron Concentrations in the Water Column of the Western North-Atlantic Ocean, *Limnol. Oceanogr.*, *39*(5), 1119–1129.
- Wu, J. F., and G. W. Luther (1996), Spatial and temporal distribution of iron in the surface water of the northwestern Atlantic Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *60*(15), 2729–2741, doi:10.1016/0016-7037(96)00135-4.

- Wu, J. F., E. Boyle, W. Sunda, and L. S. Wen (2001), Soluble and colloidal iron in the oligotrophic North Atlantic and North Pacific, *Science*, *293*(5531), 847–849, doi:10.1126/science.1059251.
- Wu, L., B. L. Beard, E. E. Roden, and C. M. Johnson (2011), Stable Iron Isotope Fractionation Between Aqueous Fe(II) and Hydrous Ferric Oxide, *Environ. Sci. Technol.*, *45*(5), 1847–1852, doi:10.1021/es103171x.
- Wu, L., G. Druschel, A. Findlay, B. L. Beard, and C. M. Johnson (2012), Experimental determination of iron isotope fractionations among α -FeSaq–Mackinawite at low temperatures: Implications for the rock record, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *89*, 46–61, doi:10.1016/j.gca.2012.04.047.
- Wyrski, K., and B. Kilonsky (1984), Mean water and current structure during the Hawaii-to-Tahiti shuttle experiment, *Journal of Physical Oceanography*, *14*, 242–254.
- Yeghicheyan, D. et al. (2013), A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC), *Geostand Geoanal Res*, *37*(4), 449–467, doi:10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x.
- Zehr, J. P., J. B. Waterbury, P. J. Turner, J. P. Montoya, E. Omoregie, G. F. Steward, A. Hansen, and D. M. Karl (2001), Unicellular cyanobacteria fix N₂ in the subtropical North Pacific Ocean, *Nature*, *412*(6847), 635–638, doi:10.1038/35088063.
- Zektser, I. S., and H. A. Loaiciga (1993), Groundwater fluxes in the global hydrologic cycle: past, present and future, *Journal of Hydrology*, *144*(1–4), 405–427, doi:10.1016/0022-1694(93)90182-9.
- Zhuang, G., and R. Duce (1993), The Adsorption of Dissolved Iron on Marine Aerosol-Particles in Surface Waters of the Open-Ocean, *Deep-Sea Res. Part I-Oceanogr. Res. Pap.*, *40*(7), 1413–1429, doi:10.1016/0967-0637(93)90120-R.

Annexes

Annexe 1. Les Protocoles de Lavage.....	257
Annexe 2. Le capteur d'oxygène	259
Annexe 3. High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS.....	261
Annexe 4. Le protocole de preconcentration du fer.	271
Annexe 5. Protocole de lessivage des particules en suspension pour l'analyse du fer.....	279
Annexe 6. Manuel d'utilisation de l'ICP-MS Haute Resolution Element XR (Thermo-Fisher)	281
Annexe 7.A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC).....	291
Annexe 8. Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic.....	311
Annexe 9. Modification du protocole de Purification.....	335
Annexe 10. Notice d'utilisation du MC-ICPMS NEPTUNE	343

Annexe I. LES PROTOCOLES DE LAVAGE

	Cubis ou Bidons neufs	Cubis ou bidons provenant d'une autre manipe	Cubis ou bidons déjà lavés pour manipe métaux trace	Savillex® et matériel en téflon neufs	Savillex® et matériel téflon provenant d'une autre manipe	Savillex® et matériel en téflon déjà lavés pour métaux trace	Plastique, FEP, PP, LDPE, HDPE (piluliers, pointes de pipette, robinets, éprouvettes, tuyaux, bouteilles, boîtes de pétri, pinces etc...)
	dépoussiérer l'extérieur sous l'eau du robinet			intérieur et extérieur frotté à l'acétone avec sopalin			
EmQ Q-Pod	Rinçage : 3 fois			Rinçage : 3 fois			Rinçage : 3 fois
Lavage I	RBS (savon), 1.2% de la solution commerciale.			1/10 HF suprapur (~23M) soit ~2M + 9/10 eau régale (environ HNO3 brut 3M + HCl brut 9M)			HCl 0,5M <100ppt en fer sol mère à 9M, 55ppt
	1 semaine à froid, ou 1 jour à 60°C			3h minimum à 160°C			24h à froid, ou mieux 24h à 60°C
EmQ Q-Pod	jusqu'à pH neutre	Rinçage : 3 fois	Rinçage : 3 fois	Rinçage : 3 fois	Rinçage : 3 fois	Rinçage : 3 fois	Rinçage : 3 fois
Lavage 2	HCl brut 0,2M	HCl brut 0,2M	HCl 0,1M (fait à partir de HCl 9M <200ppt). Donc ~2ppt venant de l'HCl et 2ppt venant de la mQ, soit ~4ppt	HCl 0,5M, sol mère HCl 9M <200ppt, donc <10ppt	eau régale distillée 2.5M HNO3 + 7.5M HCL. Volumes: 1/6 de HNO3 15M+ 5/6 de HCl 9M; acides mères < 1000ppt, donc < 1000ppt	1/2 eau régale distillée + 1/2 mQ: 1.25M HNO3 + 3.75M HCL. Volumes: 1/12 de HNO3 15M+ 5/12 de HCl 9M + 1/2 mQ; acides mères < 1000ppt, donc < 500ppt	HCl 0,5M <100ppt en fer, sol mère à 9M, <10ppt
	1 semaine à froid, ou 1 jour à 60°C	1 semaine à froid, ou 1 jour à 60°C	1 semaine à froid, ou 1 jour à 60°C	3h minimum à 160°C	3h minimum à 160°C	3h minimum à 160°C	24h à froid, ou mieux 24h à 60°C
EmQ Q-Pod	Rinçage : 3 fois			Rinçage : 3 fois			Rinçage : 3 fois
lavage 3	HCl 0,1M (fait à partir de HCl 9M <200ppt). Donc ~2ppt venant de l'HCl et 2ppt venant de la mQ, soit ~4ppt	HCl 0,1M (fait à partir de HCl 9M <200ppt). Donc ~2ppt venant de l'HCl et 2ppt venant de la mQ, soit ~4ppt	HCl 0,1M (fait à partir de HCl 9M <200ppt). Donc ~2ppt venant de l'HCl et 2ppt venant de la mQ, soit ~4ppt	HCl 0,5M, sol mère HCl 9M <200ppt, donc 10ppt	HCl 0,5M, sol mère HCl 9M <200ppt, donc 10ppt	HCl 0,5M, sol mère HCl 9M <200ppt, donc 10ppt	
	1 semaine à froid, ou 1 jour à 60°C	1 semaine à froid, ou 1 jour à 60°C	1 semaine à froid, ou 1 jour à 60°C	3h minimum à 160°C	3h minimum à 160°C	3h minimum à 160°C	
EmQ Q-Pod	Rinçage : 3 fois			Rinçage : 3 fois			Rinçage : 3 fois
stockage	en eau mQ Q-Pod ou Element	en eau mQ Q-Pod ou Element	en eau mQ Q-Pod ou Element	en eau mQ Q-Pod ou Element	en eau mQ Q-Pod ou Element	en eau mQ Q-Pod ou Element	en eau mQ Q-Pod ou Element

Table II.I. Lavages. Tableau synthétisant les différents lavages en fonction du matériel. En rouge, est représentée la quantité maximale de fer contenue dans les solutions de lavage.

Annexe 2. LE CAPTEUR D'OXYGENE

Durant la campagne EUCFe, la bathysonde de CTD était équipée d'un capteur de concentration d'oxygène. Parallèlement, dans le but de calibrer ce capteur, la concentration en oxygène a été régulièrement mesurée dans les échantillons d'eau de mer prélevés avec les bouteilles GO-FLO. Cependant, faute de temps et de moyens, la calibration des données d'oxygène n'a jamais été effectuée. Pour certains échantillons étudiés dans cette thèse la concentration en oxygène a été mesurée à bord, pour d'autres non. Dans ce dernier cas, j'ai dû effectuer par moi-même une calibration.

Pour réaliser cette calibration, j'ai essayé de tenir compte à la fois des effets de pression que subit le capteur, ainsi que des effets de vieillissement. Pour cela, j'ai regardé l'évolution de l'écart entre les données mesurées à bord dans les échantillons (O_2 btl) et les données fournies par le capteur d'oxygène (O_2 CTD) en fonction de la profondeur et des stations de mesures (cf figure ci-dessous).

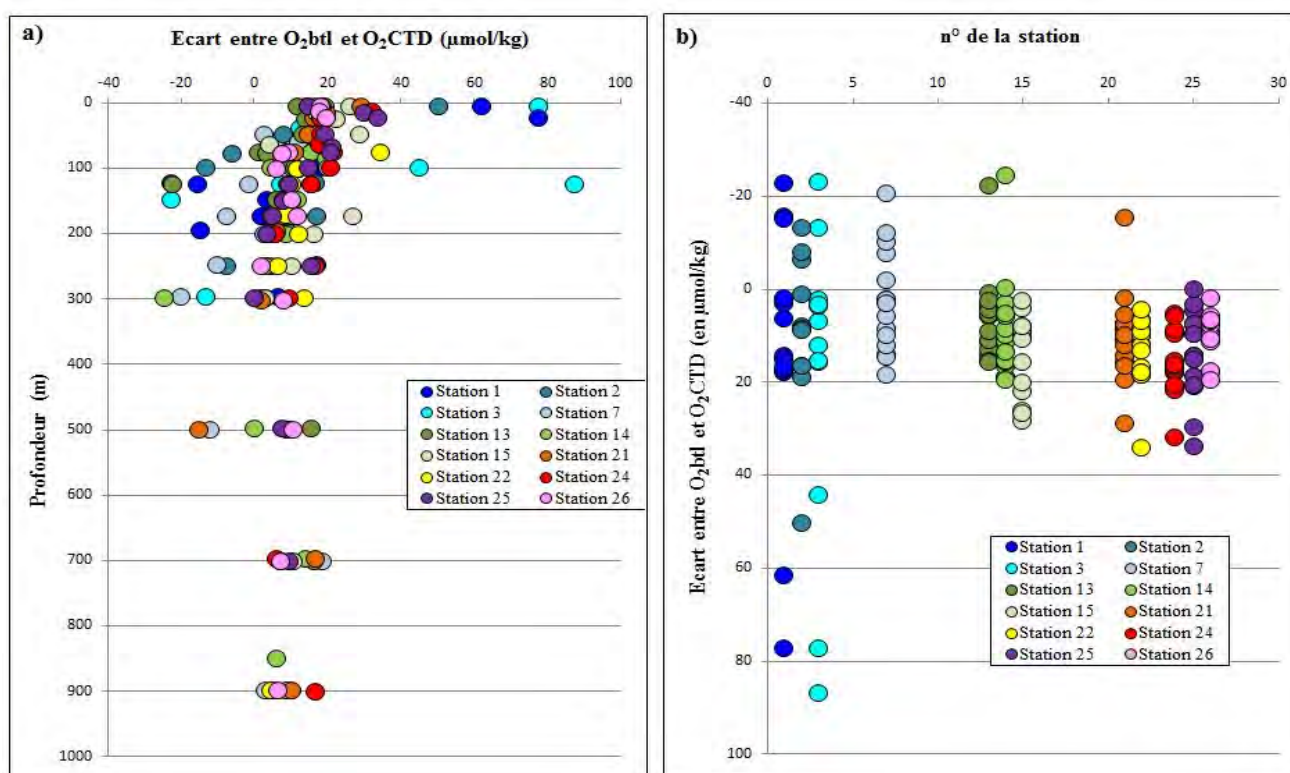


Figure II-I. Calibration O_2 . Figure représentant l'écart entre les données mesurées à bord dans les échantillons (O_2 btl) et les données fournies par le capteur d'oxygène (O_2 CTD) en fonction de la profondeur (a) et des stations de mesures (b).

On constate qu'au début de la campagne, entre les stations 1 et 3, l'écart entre les deux mesures est assez variable, et que celui-ci devient plus stable par la suite. L'ajustement des données du capteur est réalisé au cas par cas. En général, lorsque la concentration en oxygène n'a pas été mesurée dans un échantillon, je regarde les écarts entre mesure et capteur des échantillons alentours puis j'ajoute la moyenne de ces écarts. Par exemple, on remarque également qu'à partir de 700 m, entre les stations 7 et 26, l'écart est moins variable que partout ailleurs. Aussi pour les échantillons ayant été prélevés au-delà cette profondeur, et dont la concentration en oxygène n'a pas été mesurée, on ajoute à la donnée issue du capteur la moyenne de ces écarts soit $9 \pm 9 \mu\text{mol/kg}$ (2SD, $n=17$). Lorsque la concentration en oxygène mesurée par le capteur a été calibrée par moi-même, cela est spécifié dans les tableaux de résultats.

Annexe 3. HIGH-PRECISION DETERMINATION OF THE ISOTOPIC COMPOSITION OF DISSOLVED IRON IN IRON DEPLETED SEAWATER BY DOUBLE SPIKE MULTICOLLECTOR-ICPMS

Lacan F., Radic A., **Labatut M.**, Jeandel C., Poitrasson F., Sarthou G., Pradoux C., Chmeleff J., Freydisier Remi. High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS, *Analytical Chemistry*, 82, 7103-7111, 2010

Résumé de l'article

Le travail exposé dans ce papier montre la faisabilité de la mesure de la composition isotopique du fer dissous dans une eau de mer dont la concentration est comprise entre 0.05 et 1 nM, permettant ainsi la mesure de la composition isotopique du fer dans la plupart des eaux de mer y compris dans les eaux de surface des zones HNLC. Une description détaillée du protocole publié précédemment [*Lacan et al.*, 2008] y est présentée, avec en plus des améliorations significatives de la limite de détection et de la contribution du blanc. Le fer est d'abord **préconcentré** avec une résine nitriloacétique acide (NTA) puis **purifié** avec une résine échangeuse d'anions (AGI-X4). Le protocole détaillé de préconcentration est présenté en Annexe 4. Les ratios isotopiques sont mesurés avec un MC-ICPMS Neptune, équipé d'un désolvateur (Aridus II ou Apex Q) à l'aide de la méthode de correction du biais de masse par double spike. Un test de Monte Carlo montre que la précision optimum est atteinte pour i) un double spike dont le rapport de $^{57}\text{Fe}/^{58}\text{Fe}$ est proche de 50%- 50% et ii) un rapport des quantités de fer dans l'échantillon par rapport à la quantité de double-spike proche de 1. Le rendement de l'ensemble de la procédure est de $91 \pm 25\%$ (2SD, n=55) pour un échantillon de 20 à 2L. Le blanc de procédure est de 1.4 et 1.1 ng pour un échantillon de respectivement 20 et 2L, ce qui correspond à des contributions respectives de 0.001 à 0.010 nmol de blanc par litre d'échantillon. La reproductibilité déduite de la mesure répétée d'échantillons et de solution standard est de $\pm 0.08\%$ ($\delta^{56}\text{Fe}$; 2SD). L'intervalle de $\delta^{56}\text{Fe}$ observé jusqu'à présent dans l'océan étant de 2.5‰, cette précision est suffisante pour détecter clairement et quantifier les variations isotopiques dans l'océan.

High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS

Francois Lacan,^{*,†} Amandine Radic,[†] Marie Labatut,[†] Catherine Jeandel,[†] Franck Poitrasson,[‡] Geraldine Sarthou,[§] Catherine Pradoux,[†] Jerome Chmeleff,[‡] and Remi Freydisier^{‡,||}

LEGOS (CNRS-CNES-IRD-UPS) and LMTG (CNRS-IRD-UPS), Observatoire Midi Pyrenees, 14 av Edouard Belin, 31400 Toulouse, France, and LEMAR (CNRS-IRD-UBO), Institut Universitaire Européen de la Mer, place Nicolas Copernic, 29280 Plouzané, France

This work demonstrates the feasibility of the measurement of the isotopic composition of dissolved iron in seawater for an iron concentration range, 0.05–1 nmol L⁻¹, allowing measurements in most oceanic waters, including Fe depleted waters of high nutrient low chlorophyll areas. It presents a detailed description of our previously published protocol, with significant improvements on detection limit and blank contribution. Iron is preconcentrated using a nitriloacetic acid superflow resin and purified using an AG 1-×4 anion exchange resin. The isotopic ratios are measured with a multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS) Neptune, coupled with a desolvator (Aridus II or Apex-Q), using a ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe double spike mass bias correction. A Monte Carlo test shows that optimum precision is obtained for a double spike composed of approximately 50% ⁵⁷Fe and 50% ⁵⁸Fe and a sample to double spike quantity ratio of approximately 1. Total procedural yield is 91 ± 25% (2SD, n = 55) for sample sizes from 20 to 2 L. The procedural blank ranges from 1.4 to 1.1 ng, for sample sizes ranging from 20 to 2 L, respectively, which, converted into Fe concentrations, corresponds to blank contributions of 0.001 and 0.010 nmol L⁻¹, respectively. Measurement precision determined from replicate measurements of seawater samples and standard solutions is 0.08‰ (δ⁵⁶Fe, 2SD). The precision is sufficient to clearly detect and quantify isotopic variations in the oceans, which so far have been observed to span 2.5‰ and thus opens new perspectives to elucidate the oceanic iron cycle.

Iron (Fe) availability has been shown to be the main limiting factor for phytoplankton growth in wide areas of the world ocean, such as the so-called high nutrient low chlorophyll (HNLC) areas (Southern Ocean, Subarctic, and Equatorial Pacific Ocean).¹ In

that respect, the iron oceanic cycle is a component of the global carbon cycle and thus of the climate.² Despite this importance, our knowledge of the iron oceanic cycle remains partial.

Several sources of iron to the open ocean have been proposed and are currently being debated. Whereas dust dissolution was traditionally considered as the dominant source,³ sediment dissolution at the continental margins is proposed to significantly contribute to the Fe content of the open ocean surface waters.^{4–10} Hydrothermal inputs have recently also been hypothesized as significant contributors to the Fe content of the open ocean surface waters.¹¹ The iron isotopic compositions (Fe IC) of these sources appear to be different. In the following, the Fe IC are reported as δ⁵⁶Fe = [(⁵⁶Fe/⁵⁴Fe)_{sample} / (⁵⁶Fe/⁵⁴Fe)_{IRMM-14} - 1] × 10³. Atmospheric aerosols have a Fe IC undistinguishable from that of the continental crust (δ⁵⁶Fe ≈ 0.05‰ for the aerosols;^{12,13} δ⁵⁶Fe = 0.07 ± 0.02‰, 2SD for the crust¹⁴). Pore waters of sediments deposited on shelves and upper slopes display much more negative Fe IC (-3.4 < δ⁵⁶Fe < -1.8 for samples just below the seawater interface at three sites between 150 and 500 m

- (1) Boyd, P. W.; Jickells, T.; Law, C. S.; Blain, S.; Boyle, E. A.; Buesseler, K. O.; Coale, K. H.; Cullen, J. J.; de Baar, H. J. W.; Follows, M.; Harvey, M.; Lancelot, C.; Levasseur, M.; Owens, N. P. J.; Pollard, R.; Rivkin, R. B.; Sarmiento, J.; Schoemann, V.; Smetacek, V.; Takeda, S.; Tsuda, A.; Turner, S.; Watson, A. J. *Science* **2007**, *315*, 612–617.
- (2) Martin, J. H. *Paleoceanography* **1990**, *5*, 1–13.
- (3) Jickells, T. D.; An, Z. S.; Andersen, K. K.; Baker, A. R.; Bergametti, G.; Brooks, N.; Cao, J. J.; Boyd, P. W.; Duce, R. A.; Hunter, K. A.; Kawahata, H.; Kubilay, N.; laRoche, J.; Liss, P. S.; Mahowald, N.; Prospero, J. M.; Ridgwell, A. J.; Tegen, I.; Torres, R. *Science* **2005**, *308*, 67–71.
- (4) Elrod, V. A.; Berelson, W. M.; Coale, K. H.; Johnson, K. S. *Geophys. Res. Lett.* **2004**, *31*, L12307.
- (5) Coale, K. H.; Fitzwater, S. E.; Gordon, R. M.; Johnson, K. S.; Barber, R. T. *Nature* **1996**, *379*, 621–624.
- (6) Blain, S.; Quéguiner, B.; Trull, T. *Deep-Sea Res., Part II* **2008**, *55*, 559–565.
- (7) Moore, J. K.; Braucher, O. *Biogeosciences* **2008**, *5*, 631–656.
- (8) Lam, P. J.; Bishop, J. K. B. *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35*, L07608.
- (9) Tagliabue, A.; Bopp, L.; Aumont, O. *Geophys. Res. Lett.* **2009**, *36*, L13601.
- (10) Ardelan, M. V.; Holm-Hansen, O.; Hewes, C. D.; Reiss, C. S.; Silva, N. S.; Dulaiova, H.; Steinnes, E.; Sakshaug, E. *Biogeosciences* **2007**, *4*, 11–25.
- (11) Tagliabue, A.; Bopp, L.; Dutay, J. C.; Bowie, A. R.; Chever, F.; Jean-Baptiste, P.; Bucciarelli, E.; Lannuzel, D.; Remenyi, T.; Sarthou, G.; Aumont, O.; Gehlen, M.; Jeandel, C. *Nat. Geosci.* **2010**, *3*, 252–256.
- (12) Beard, B. L.; Johnson, C. M. *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*; Mineralogical Society of America: Washington, DC, 2004; Vol. 55, pp 319–357.
- (13) Waeles, M.; Baker, A. R.; Jickells, T.; Hoogewerf, J. *Environ. Chem.* **2007**, *4*, 233–237.
- (14) Poitrasson, F. *Chem. Geol.* **2006**, *235*, 195–200.

* Corresponding author. Fax: +33561253205. E-mail: francois.lacan@legos.obs-mip.fr.

[†] LEGOS (CNRS-CNES-IRD-UPS), Observatoire Midi Pyrenees.

[‡] LMTG (CNRS-IRD-UPS), Observatoire Midi Pyrenees.

[§] LEMAR (CNRS-IRD-UBO), Institut Universitaire Européen de la Mer.

^{||} Current address: HydroSciences Montpellier, Université Montpellier 2, Place Eugene Bataillon-34000 Montpellier.

depth^{15,16}), while mid-oceanic ridge hydrothermal fluids are characterized by $\delta^{56}\text{Fe} \approx -0.4$ (values ranging from $\delta^{56}\text{Fe} = -0.7$ to -0.1 ^{17–19}). These distinct isotopic signatures suggest that iron isotopes could be a very useful tool to better quantify the iron sources to the ocean.^{17,20}

Other uncertainties remain about the Fe internal oceanic cycle, in particular concerning the fluxes between the different Fe species in the water column, notably the soluble, colloidal, and particulate phases. Transfers between these phases include numerous processes, such as dissolution, oxidation followed by precipitation, photoreduction, sorption, complexation with organic ligands, biological uptake, and bacterial remineralization. None of these processes has been directly investigated in oceanic conditions regarding Fe isotopic fractionation so far. However several *in situ* and *in vitro* studies in other media (e.g., fresh water) have been realized (dissolution,^{13,21} oxidation followed by precipitation,^{12,22} sorption,^{23,24} siderophore complexation,²⁵ and uptake by plants²⁶). Some of these processes and associated Fe isotopic fractionations may complicate the use of Fe isotopes as a tracer of iron sources in the open ocean. On the other hand, they may provide new insights into the internal oceanic Fe cycle, such as iron speciation, dissolved/particulate fluxes, or biological processes. In such a context, multiparametric and multi-isotopic approaches and a better description of laboratory determined isotopic fractionation factors in realistic open oceanic conditions may be useful.

This great potential motivated very numerous Fe isotope studies during the past decade in the marine environment and at the ocean boundaries (ferromanganese crusts, plankton tows, aerosols, sediments, pore waters, suspended particles, rivers, estuaries, hydrothermal vents^{20,27–30}). However, because of the analytical difficulty of such measurement, the only data of the isotopic composition of the iron dissolved in seawater in the open ocean published so far to our knowledge are those obtained with

the protocol described here.³¹ Ranges of values have been reported in the San Pedro Basin ($\delta^{56}\text{Fe} = -1.82$ to 0‰) and in the Western Subtropical North Atlantic ($\delta^{56}\text{Fe} = +0.3$ to $+0.7$ ‰).³⁷ Finally, the samples used in the present study have dissolved Fe (DFe) IC in the following ranges, $\delta^{56}\text{Fe} = -0.13$ to $+0.27$ in the South East Atlantic (Cape Basin), $\delta^{56}\text{Fe} = -0.49$ to -0.19 in the Atlantic sector of the Southern Ocean Antarctic zone, $\delta^{56}\text{Fe} = +0.22$ to $+0.40$ in the Western and Central Equatorial Pacific, and $\delta^{56}\text{Fe} = +0.41$ to $+0.52$ in the Western Subtropical North Atlantic. Documenting the IC of DFe is extremely important because dissolved iron in seawater is the phase which links all the above listed marine phases. It is, for instance, necessary to exploit phytoplankton or ferromanganese Fe IC. Before being able to measure the Fe IC of the different Fe forms included in the operationally defined “dissolved” form (e.g., colloids, nanoparticles, and free ionic Fe), the measurement of the dissolved pool is a major step forward.

DFe concentration in open ocean depleted surface waters can be as low as ~ 0.02 nmol L⁻¹ (nM),³² and reach a typical value of 0.6 nM at depth.⁷ The minimum amount of iron required to perform a precise isotopic analysis (i.e., typical precision $<0.1\%$ 2SD) is around 20 ng (refs 33 and 34 and this work). Therefore, analyzing the DFe IC in Fe depleted seawater requires the preconcentration of ~ 20 L samples (20 L of seawater with $[\text{Fe}] = 0.02$ nmol L⁻¹ contain 22 ng of Fe). Twelve years ago, a Fe preconcentration method based on Mg(OH)₂ precipitation was published.³⁵ This method appeared promising for the analysis of the Fe IC because of its low blank level. However, it produces rather voluminous precipitates, which are difficult to handle. De Jong et al.²⁹ managed to measure the DFe IC of seawater in the North Sea using such coprecipitation. However this method was restricted to samples smaller than 2 L, with a procedural blank of ~ 10 ng, which, converted into Fe concentration, corresponds to a blank contribution of 0.9 nM (10 ng in 2 L). It was therefore unsuitable for open ocean Fe concentrations. We also tested this method at LEGOS but gave up because of the volume of the precipitate that was excessively large for further chromatographic purification. Then, adapting a protocol for the preconcentration of 2 mL seawater samples for the determination of its DFe concentration,³⁶ we developed a protocol for the analysis of the DFe IC, using a commercially available nitriloacetic acid (NTA) superflow resin (Qiagen), packed in a column, that allowed the measurement of 10 L samples with a blank of 8 ng.³¹ This blank contribution, of 0.014 nM, allowed measuring samples with $[\text{DFe}] > 0.14$ nM (i.e., blank contribution $<10\%$) but was unsuitable for HNLC area surface waters, which concentrations are often around 0.05 nM. The use of the same resin in a bulk extraction technique was then reported on 1 L samples, with a blank of 1.1 ng.³⁷ Although

(15) Severmann, S.; Johnson, C. M.; Beard, B. L.; McManus, J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 2006–2022.
(16) Homoky, W. B.; Severmann, S.; Mills, R. A.; Statham, P. J.; Fones, G. R. *Geology* **2009**, *37*, 751–754.
(17) Beard, B. L.; Johnson, C. M.; Von Damm, K. L.; Poulson, R. L. *Geology* **2003**, *31*, 629–632.
(18) Sharma, M.; Polizzotto, M.; Anbar, A. D. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2001**, *194*, 39–51.
(19) Rouxel, O.; Shanks, W. C.; Bach, W.; Edwards, K. J. *Chem. Geol.* **2008**, *252*, 214–227.
(20) Zhu, X.-K.; O’Nions, R. K.; Guo, Y.; Reynolds, B. C. *Science* **2000**, *287*, 2000–2002.
(21) Wiederhold, J. G.; Kraemer, S. M.; Teutsch, N.; Borer, P. M.; Halliday, A. N.; Kretzschmar, R. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 3787–3793.
(22) Bullen, T. D.; White, A. F.; Childs, C. W.; Vivit, D. V.; Schulz, M. S. *Geology* **2001**, *29*, 699–702.
(23) Crosby, H. A.; Roden, E. E.; Johnson, C. M.; Beard, B. L. *Geobiology* **2007**, *5*, 169–189.
(24) Johnson, C. M.; Beard, B. L.; Roden, E. E. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2008**, *36*, 457–493.
(25) Dideriksen, K.; Baker, J. A.; Stipp, S. L. S. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, *269*, 280–290.
(26) Guelke, M.; Von Blanckenburg, F. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1896–1901.
(27) Rouxel, O.; Dobbek, N.; Ludden, J.; Fouquet, Y. *Chem. Geol.* **2003**, *202*, 155–182.
(28) Bergquist, B. A.; Boyle, E. A. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2006**, *248*, 54–68.
(29) de Jong, J.; Schoemann, V.; Tison, J. L.; Becquevort, S.; Masson, F.; Lannuzel, D.; Petit, J.; Chou, L.; Weis, D.; Mattielli, N. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *589*, 105–119.
(30) Levasseur, S.; Frank, M.; Hein, J. R.; Halliday, A. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2004**, *224*, 91–105.

(31) Lacan, F.; Radic, A.; Jeandel, C.; Poitrasson, F.; Sarthou, G.; Pradoux, C.; Freydisier, R. *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35*, L24610.
(32) Sarthou, G.; Baker, A. R.; Blain, S.; Achterberg, E. P.; Boye, M.; Bowie, A. R.; Croot, P.; Laan, P.; de Baar, H. J. W.; Jickells, T. D.; Worsfold, P. J. *Deep-Sea Res., Part I* **2003**, *50*, 1339–1352.
(33) Weyer, S.; Schwieters, J. B. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *226*, 355–368.
(34) Schoenberg, R.; von Blanckenburg, F. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *242*, 257–272.
(35) Wu, J.; Boyle, E. A. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *367*, 183–191.
(36) Lohan, M. C.; Aguilar-Islas, A. M.; Franks, R. P.; Bruland, K. W. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *530*, 121–129.
(37) John, S. G.; Adkins, J. F. *Mar. Chem.* **2010**, *119*, 65–76.

the use of a smaller volume facilitates sampling and handling issues and although the absolute value of that blank was significantly reduced compared to previous studies, when scaled to the sample volume, the blank contribution of that technique, 0.020 nM (1.1 ng in 1 L), was slightly larger than that of Lacan et al. (2008).³¹

In this paper, we present a detailed description of the protocol briefly presented in Lacan et al.,³¹ with significant improvements on detection limit and blank contribution. This protocol allows the measurement of the isotopic composition of dissolved iron in seawater, for Fe concentrations down to 0.05 nM (blank contribution of 0.001 nM).

EXPERIMENTAL SECTION

Sampling. Seawater samples of 10–20 L were collected with acid-cleaned 12 L Go-Flo bottles mounted on a trace metal clean rosette or directly on a Kevlar wire. The Go-Flo bottles were brought into a trace metal clean container for filtration through 0.45 μm Nuclepore membranes (90 mm), within a few hours of collection. Filtration was performed from the Go-Flo bottles (pressurized with 0.02 μm filtered nitrogen), through PFA filtration units (Saville), directly into a 20 L flexible LDPE container (with PP closure; Fillaud). Samples were then acidified onboard (1.7 mL L⁻¹ of seawater of 9 M HCl, twice distilled in a Picotrace sub-boiling distillation system) and stored double bagged.

Chemical Separation General Points. All of the chemical separation procedure was conducted in a trace metal clean lab, equipped with an ISO 4 (class 10) laminar flow hood. High-purity reagents were used (either twice distilled at LEGOS or commercially available). All labware was acid cleaned. Blanks of reagents, labware, and atmosphere were monitored.

Fe IC measurement in seawater requires the Fe extraction from the sample matrix with (i) a high yield (because of its low abundance), (ii) low contamination levels, (iii) no isotopic fractionation or a method for correcting for it, and (iv) a sufficient separation of the elements interfering with Fe isotopes during the spectrometric analysis.

Most of the tests described below were performed on 10 L samples, but the method has also been validated for sample volumes ranging from 2 to 20 L.

Preconcentration. A volume of 1.2 mL of NTA resin is packed in a FEP column (homemade with FEP tubings and frits; 9.6 mm internal diameter, 16.5 mm length, cf. Figure 1). Before the first use, the resin is washed with 50 mL of 1.5 M HNO₃ during 30 min and rinsed with deionized water (DW) until pH rises back to that of the DW (pH ~ 6). The sample, filtered and acidified (pH = 1.75), is stored in a LDPE container. Such a pH dissociates the iron complexed to the organic ligands.³⁶ Hydrogen peroxide is added to the sample 30 min before the preconcentration to oxidize Fe^{II} to Fe^{III} ([H₂O₂] = 10 μmol L⁻¹).³⁶ The sample is lifted to the top of a shelf. The container is connected to the top of the column through FEP tubings (6.3 mm internal diameter). The base of the column is connected to the waste. The NTA column lies roughly 130 cm below the sample container so that the gravity flow through the column is around 10 mL min⁻¹. A 10 L seawater sample passes through the column in about 17 h. The column is then disconnected from the preconcentration tubings and placed in a laminar flow hood. Then, 30 mL of DW are run through the

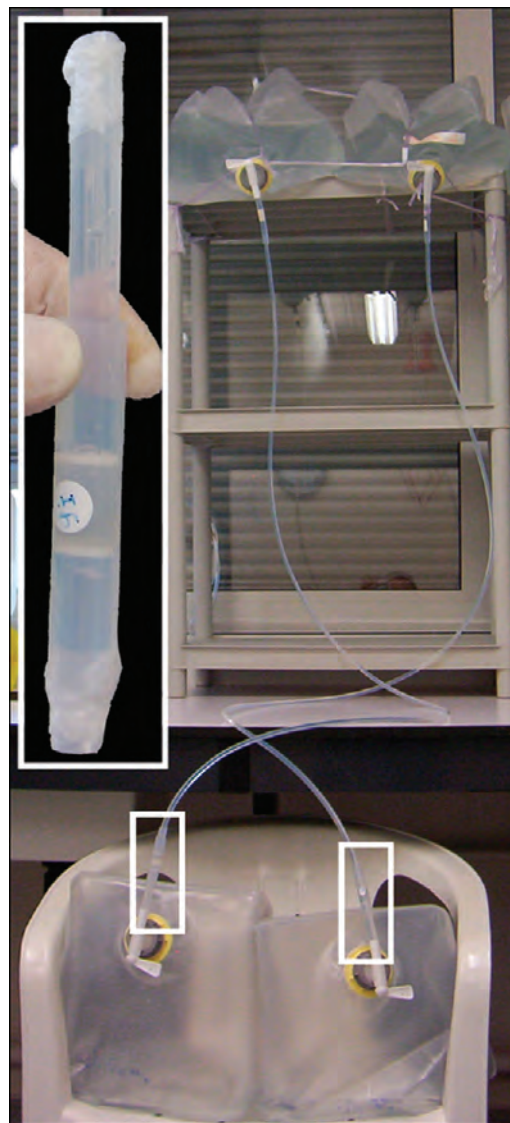


Figure 1. Photograph of the preconcentration setup (two simultaneous preconcentrations). The small white boxes indicate the positions of the NTA columns. The NTA column is enlarged in the top left insert, where the NTA resin can be seen between the two frits.

column to remove traces of salt. The iron is eluted with 10 mL of 1.5 M HNO₃. The column is then washed with 10 mL of 1.5 M HNO₃ and stored at pH = 7. The column can be reused to preconcentrate up to a total of 20 L of seawater. The sample is evaporated under a class-100 laminar flow hood (using acid inert hot plates set to temperatures between 90 and 60 °C) and redissolved in 6 M HCl for the purification step.

Purification. Fe is then purified from the remaining salts using an AG 1- \times 4 anionic resin, following a protocol adapted from Strelow.³⁸ Before the first use, the resin is washed as follows. The resin is put in a vial filled with 1 M HCl. It is shaken a few seconds. Once the resin has settled, the supernatant is decanted. The vial is refilled and the procedure is repeated three times. Then 0.5 mL of resin is packed in a homemade heat shrinkable PTFE column, having an internal diameter of 4 mm. The resin is then washed with the following sequence, repeated twice: 5 mL of 0.1 M HF, 7 mL of 6 M HCl mixed with 0.001% H₂O₂ and 7 mL of 7

(38) Strelow, F. W. E. *Talanta* 1980, 27, 727–732.

Table 1. Operation Parameters of the ThermoFinnigan Neptune MC-ICPMS at the Observatoire Midi Pyrenees

Standard Conditions for Fe Analysis	
rf power	1200 W
acceleration voltage	10 kV
mass analyzer pressure	1.0×10^{-8} mbar
extraction lens	-2000 V
Desolvating Sample Introduction Systems	
	Cetac Aridus
spray chamber	ESI PFA Teflon upgrade
spray chamber temperature	110 °C
desolvating membrane temperature	160 °C
argon sweep gas flow	~6.5 L min ⁻¹
nitrogen additional gas	~10 mL min ⁻¹
nebulizer	ESI MicroFlow PFA 100
sample uptake rate	~120 μ L min ⁻¹
transmission efficiency	0.020% (30 μ m slit, $m/\Delta m \approx 9000$) 0.009% (16 μ m slit, $m/\Delta m \approx 13\,500$)
mass discrimination	2.8% per amu
	ESI Apex-Q
heater temperature	100 °C
chiller temperature	2 °C
nitrogen gas flow	0
nebulizer	ESI MicroFlow PFA 75
sample uptake rate	60–80 μ L min ⁻¹
transmission efficiency	0.028% (50 μ m slit, $m/\Delta m \approx 7400$) 0.018% (18 μ m slit, $m/\Delta m \approx 13\,000$)
mass discrimination	2.4% per amu

M HNO₃. It is stored in 0.01 M HCl. The column is ready for use. Before loading the sample, the resin is conditioned twice with 0.5 mL of 6 M HCl mixed with 0.001% H₂O₂. The sample is loaded onto the resin in 0.5 mL of 6 M HCl mixed with 0.001% H₂O₂. Most of the elements are first eluted with 3.5 mL of 6 M HCl mixed with 0.001% H₂O₂. Iron is then eluted with 3 mL of 1 M HCl mixed with 0.001% H₂O₂. The elements remaining in the resin are washed with 5 mL of 0.1 M HF, then 7 mL of 6 M HCl mixed with 0.001% H₂O₂ and 7 mL of 7 M HNO₃. The resin is stored in 0.01 M HCl. The use of H₂O₂ notably avoids the elution of Mo within the Fe fraction.

Isotopic Analysis. A multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS) Neptune (Thermo Scientific) is used, coupled with a desolvating nebulizer system, either a CETAC Aridus II or an ESI Apex-Q without a membrane. Measurements are performed using medium or high resolution slits in order to resolve polyatomic interferences on masses 54, 56, and 57 (e.g., ⁴⁰Ar¹⁴N, ⁴⁰Ar¹⁶O, ⁴⁰Ca¹⁶O, ⁴⁰Ar¹⁶O¹H).³³ “X” skimmer cones are also used to enhance the sensitivity. The very low Fe content of the samples imposes the use of such devices. The operation parameters are reported in Table 1 and the collector configuration in Table 2. This setting allows measuring all stable Fe isotopes as well as monitoring Cr and Ni, which can produce isobaric interferences with Fe.

The spectrometer mass fractionation (mass bias) is corrected with a ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe double spike. This method has advantages compared to the standard bracketing method or to an interelement normalization (using Ni or Cr) because it allows measuring the mass bias (i) during the sample measurement (which is not the case of the standard bracketing method) and (ii) using the same element as that measured (which is not the case of the interelement normalization). In addition, the

Table 2. Faraday Cup Configuration and Isotopic Abundances of Fe and Elements That Can Produce Isobaric Interferences with Fe

nominal mass	53	54	56	57	58	60	61
isotope abundance (%)	Cr 9.5	2.37					
	Fe	5.8	91.7	2.2	0.28		
	Ni				68.3	26.1	1.13
collector configuration	L4	L2	L1	H1	H2	H3	H4

double spike method allows correcting for potential isotope fractionation during chemical separation, provided that the fractionation law is the same during chemical separation and within the spectrometer.³⁹ This assumption is currently made.^{40,41} The use of a double spike also allows the determination of the Fe concentration using the isotopic dilution method.

The isotopes ⁵⁷Fe and ⁵⁸Fe are chosen for the double spike because they have the two lowest natural abundances among the Fe isotopes. This allows optimizing the beam intensities of all Fe isotopes, which is critical for samples with very low Fe content. Data reduction is performed using the iterative approach of Siebert et al.⁴⁰ Assuming that the natural and artificial (during chemical separation and within the spectrometer) fractionations are mass dependent, a single analysis of the sample–double spike mixture is sufficient to determine the true sample Fe IC.

The ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe double spike is prepared from two mono-isotope solutions (a ⁵⁷Fe solution with the following abundances $A^{54}\text{Fe} = 0.18\%$, $A^{56}\text{Fe} = 5.33\%$, $A^{57}\text{Fe} = 92.57\%$, and $A^{58}\text{Fe} = 1.92\%$ and a ⁵⁸Fe solution with the following abundances $A^{54}\text{Fe} = 0.004\%$, $A^{56}\text{Fe} = 0.07\%$, $A^{57}\text{Fe} = 8.22\%$, and $A^{58}\text{Fe} = 91.71\%$). The isotopic composition of the double spike and the double spike to sample mixing ratio are optimized to minimize error propagation during data reduction.

The double spike is added to the acidified sample at least 12 h before the preconcentration to allow the homogenization of the double spike with the sample. A preliminary determination or an estimation of the sample Fe concentration is therefore necessary. After preconcentration and purification, the sample is dissolved in ~0.7 mL of 0.3 M HNO₃ for the spectrometric analysis. The exact volume is determined depending on the spectrometer uptake flow rate (varying between ~50 and 120 μ L min⁻¹, cf. Table 1), in order to maximize beam intensities.

Each measurement session begins with repeated measurements of the ETH (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich) in-house hematite standard⁴² (named ETH-STD hereafter; mixed with the double spike), relative to IRMM 14 (mixed with the double spike). The ETH-STD (mixed with the double spike) is then run every 80 min in order to monitor accuracy and precision of the instrument. Each measurement is bracketed with an instrumental blank (0.3 M HNO₃ used to dissolve the standards and samples). Acquisition times are set to 25 cycles

(39) Russel, W. A.; Papanastassiou, D. A.; Tombrello, T. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1978**, *42*, 1075–1090.

(40) Siebert, C.; Nægler, T. F.; Kraners, J. D. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2001**, *2*, 1032, DOI: 10.1029/2000GC000124.

(41) Dideriksen, K.; Baker, J. A.; Stipp, S. L. S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 118–132.

(42) Poitrasson, F.; Freydier, R. *Chem. Geol.* **2005**, *222*, 132–147.

of 8.4 s for samples (and standards) and 10 cycles of 8.4 s for blanks. Uptake time is set to the minimum, here 55 s, in order to save as much sample as possible for the acquisition. Wash time is set to the minimum (20 s) for the samples (because they follow blanks), whereas it is set to 150 s for blanks in order to wash traces of Fe remaining from the previous sample (or standard). The absence of memory effect after such a wash is monitored between each sample (or standard) by checking that the 10 cycles of each blank do not display a decreasing trend. The average beam intensities of the bracketing instrumental blanks are subtracted to those of the sample. Cr and Ni interferences are also subtracted to the sample beam intensities. ^{54}Cr and ^{58}Ni interferences are estimated from the ^{53}Cr and ^{60}Ni beams, taking into account the instrumental mass fractionation for Fe, determined by the double spike mass fractionation correction. Instrumental blanks and interferences are most of the time lower than 0.1% (with maximum values reaching 0.5%). The Fe IC is finally corrected for the blank of the overall procedure, which Fe IC is taken to be that of the igneous rocks.⁴³

RESULTS AND DISCUSSION

Isotopic Analysis Optimization. Two desolvators, the Aridus II and the Apex-Q (without membrane) were used. Instrumental isotopic fractionation was found much more stable with the Apex-Q (typical mass bias variations of 0.05% over 10 h) than with the Aridus II (mass bias variation up to 1% over 10 h). The Apex-Q and Aridus II provided sensitivities ~ 5 and 3 times higher than the stable introduction system (SIS, Elemental Scientific Inc.), respectively (taking into account sample uptake rates). The Apex Q (without membrane) is therefore now preferred because of its more stable mass fractionation and higher sensitivity relative to the Aridus II.

The widths of the medium and high resolution (MR and HR) slits were changed by Thermo Scientific in 2008, from 30 and 16 μm to 50 and 18 μm , respectively. Until 2008, an unused MR slit (30 μm) and a HR slit (16 μm) lead to typical mass resolution ($m/\Delta m$ of the peak side 5% to 95% peak height, measured on ^{56}Fe) of 9000 and 13 000, respectively, which allowed resolving polyatomic interferences. This is now extremely difficult with the new MR slit width (50 μm), leading to typical resolutions of 7400. The HR slit (18 μm) is thus now almost always preferred, although it reduces the transmission. A 30 μm width slit would provide better performance but is no more commercially available today.

The optimization of the isotopic composition of the double spike and the double spike to sample mixing ratio, in order to minimize error propagation during data reduction, was performed using a Monte Carlo method ($N = 160$), in which (i) the proportion of the ^{57}Fe solution in the double spike varied from 10 to 90% and (ii) the mixing ratio, defined as the mass proportion of double spike relative to the total amount of Fe in the mixture (double spike + sample), varied from 5 to 98%. The results are displayed in Figure 2. They show that the minimum errors are obtained with (i) a proportion of the ^{57}Fe solution in the double spike lying between 40 and 90% and (ii)

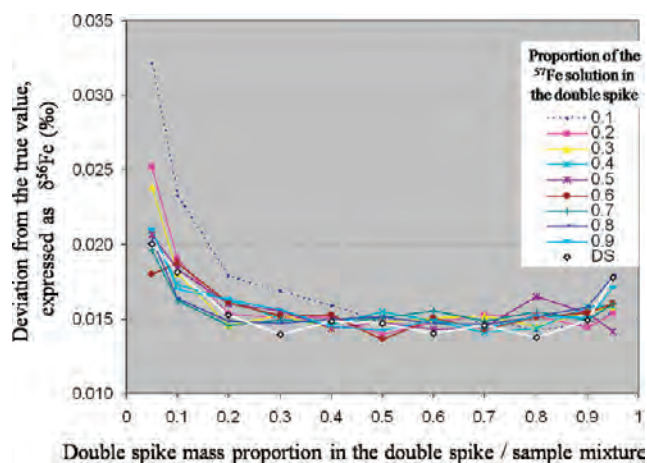


Figure 2. Error propagation during the double spike mass bias correction calculated with a Monte Carlo method. A true Fe IC of a sample is calculated by fractionating the IRMM-14 using an exponential mass fractionation law, in which the coefficient is chosen from -0.1 to 0.1 to simulate a realistic natural Fe IC. A true double spike Fe IC is calculated by mixing the ^{57}Fe and ^{58}Fe solutions. The true Fe IC of the mixture is calculated. An instrumentally biased Fe IC of the mixture is calculated (using an exponential mass fractionation law, in which the coefficient is chosen similar to those observed in our instrument, typically between 1 and 1.5). Each ratio of the latter Fe IC is then perturbed by multiplying it by $(1 + x)$ where x is a value randomly chosen in the following intervals: $\pm 1 \times 10^{-5}$, $\pm 2 \times 10^{-5}$, and $\pm 2 \times 10^{-5}$ for the $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$, $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$, and $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ ratios, respectively. The double spike mass bias correction algorithm is then used to calculate back the true Fe IC of the sample from the perturbed ratios. The deviation (absolute value of the difference) between the known true IC and the calculated true IC is calculated. Such a calculation is performed in the different cases shown in the figure (variable IC of the double spike and variable proportion of double spike in the mixture). In each case, it is performed 160 times (in order to smooth out the variability due to the random perturbations). The mean value of the 160 samplings is reported in the figure as the “deviation from the true value”. Note that values along the ordinate axis are arbitrary, since they depend on arbitrary perturbation magnitudes. The “DS” curve (\diamond , white line) shows the case of the double spiked used in the present study.

a mixing ratio lying between 30 and 70%. The double spike was therefore made with 55% of the ^{57}Fe solution and 45% of the ^{58}Fe solution. The precise double spike isotopic composition was measured relative to IRMM-14 using a combination of the measurements of (i) both solutions doped with Ni and normalized with the interelement exponential normalization method⁴⁴ and (ii) the double spike measured pure.⁴⁰ Its isotopic ratios relative to the IRMM-14 certified ones are $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = 32.957 \pm 0.050$, $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = 615.17 \pm 0.96$, $^{58}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = 525.52 \pm 0.97$ (2 SD). The amount of double spike added was chosen so that the mixing ratio (defined above) was about 50%.

Blanks. The blank of the whole procedure was measured in different ways. First, the pH of 300 mL of DW was adjusted to 1.75 by addition of a small quantity (< 1 mL) of 8 M HCl. After several hours, the same amount of H_2O_2 as that used for a real 10 L sample was added to the acidified DW. The DW was then preconcentrated and purified as described above. A solution of ^{57}Fe spike was added to the sample. The sample was then evaporated and redissolved in 0.3 M HNO_3 for the determination of its Fe content, by isotopic dilution, either on a

(43) Rouxel, O.; John, S. G.; Radic, A.; Lacan, F.; Adkins, J. F.; Boyle, E. *Eos Trans. AGU* 2010, 91 (26), Ocean Sci. Meet. Suppl., Abstract CO21A-06.

(44) Marechal, C. N.; Telouk, P.; Albarede, F. *Chem. Geol.* **1999**, 156, 251–273.

quadrupole ICPMS (Agilent 7500, with a collision cell in He mode) or on the MC-ICPMS (mass fractionation corrected for by standard bracketing). This blank (preconcentration + purification) was initially 8.0 ng when the method was first developed,³¹ then progressively reduced to 2.9 ± 1.6 ng (2SD, $n = 8$), and is now 1.04 ± 0.6 ng (2SD, $n = 6$). This very significant improvement is the result of the progressive replacement of HDPE and LDPE labware by Teflon labware (FEP, PTFE, and PFA) and increased care in handling. The blank of each step of the protocol were also measured individually: NTA preconcentration and AG 1- \times 4 purification blanks are found to amount to 0.40 ± 0.25 and 0.64 ± 0.35 ng (2SD, $n = 6$), respectively. The H₂O₂ blank is negligible (~ 1 pg).

For a real seawater sample, the blank from the sample acidification needs to be considered (more acid is used than for 300 mL of DW). The acid used here was obtained at LEGOS by two consecutive distillations (Picotrace sub-boiling distillation system). Its Fe concentration was 10×10^{-12} g g⁻¹ (i.e., 0.18 nmol L⁻¹) for a HCl concentration of 9 M (this is similar to the cleanest commercially available HCl to our knowledge). The acid quantity (for such a molarity) required to lower the seawater pH to 1.75 is 1.7 mL/L of seawater. This leads to an acidification blank corresponding to 0.3 pM, i.e., about 1.5% of the natural iron in the most depleted waters (0.02 nM). Acid purity has to be carefully monitored since much higher blanks may be found in some HCl solutions, even twice distilled.

Filtration and storage blanks also have to be considered. They are however difficult to estimate. For that purpose, we compared the Fe concentrations determined with the present protocol with those obtained independently from duplicate samples (same location but successive casts) with well established techniques, using a different filtration (e.g., Sartobran capsules), different containers (e.g., 60 mL bottles), and flow injection analysis.³² The former concentrations were found lower than or equal to the latter. This implies that filtration and storage blanks of the present protocol are negligible or at least as good as those of the well established techniques. Moreover this validates the entire protocol (including sampling, filtration, acidification, storage, preconcentration, purification, and spectrometric analysis) regarding blank issues. This was tested for sample sizes up to 20 L and Fe concentrations down to 0.05 nM (compared to 10 L and 0.1 nM in Lacan et al.³¹).

In total, the procedural blank is therefore the sum of (i) 1.04 ng coming from the preconcentration and purification steps and (ii) the acidification blank that depends on sample size. It ranges from 1.4 to 1.1 ng, for sample sizes ranging from 20 to 2 L, respectively, which converted into Fe concentrations, corresponds to total blank contributions of 0.001 and 0.010 nmol L⁻¹, respectively.

The isotopic composition of the total procedural blank is unknown (in particular that coming from the acidification). Our attempts to measure it were unfruitful because of the too low Fe quantities. However NTA blanks have been reported with $\delta^{56}\text{Fe}$ ranging from -0.5 and $+0.5\%$, converging toward igneous rock Fe IC as the blank increased.⁴³ In order to correct for the procedural blank contribution to the measured ratios, it was therefore assumed that it is characterized by the IC of igneous

rocks. The implication of a deviation from that value can be estimated. It depends on the Fe content of the sample. For instance, for a 10 L sample with a Fe concentration of 0.05 nM, i.e., 56 ng of Fe, if the blank Fe IC deviates from the assumed value by less than 3.7%, then the blank correction would imply a bias lower than 0.08‰ (the measurement precision, cf. below) on the final result.

Yields. The total yield of the chemical Fe preconcentration and purification was determined as follows. A 10 L seawater sample, taken at ~ 40 m depth at the Dyfamed site (Northwest Mediterranean), was filtered (SUPOR 47 mm, 0.8 μm), then acidified, and spiked with a solution of ⁵⁷Fe (for the determination of its Fe concentration by isotopic dilution). The sample was then taken through the entire procedure. The resulting Fe was measured on the quadrupole ICPMS, both by the isotopic dilution method and the external calibration method (combined with a sensitivity correction with indium as an internal standard). After correction for the blank contribution, the isotopic dilution method allowed determining the initial concentration of the sample and the external standard method allowed determining the Fe quantity recovered after the purification. Comparison of both quantities allowed calculating the total yield of the procedure. This has been measured repeatedly at each chemistry session. The total Fe yield is $92 \pm 25\%$ (2SD, $n = 55$). This value confirms, with much more data, what was previously established in Lacan et al.,³¹ who reported $92 \pm 20\%$ (2SD, $n = 5$). Note that achieving a 100% yield is not necessary since a double spike is added before the chemical procedure. The preconcentration and purification step yields were also measured separately, with similar techniques. The purification step is quantitative (100% yield for Fe), whereas the preconcentration step yield is 92%. Where the method was tested for samples volumes up to 10 L only in Lacan et al.,³¹ we also performed yield measurements on 20 L samples in the present study, which are found to be $98 \pm 9\%$ (2SD, $n = 2$).

General Performances of the AG 1- \times 4 Column. In order to better understand the behavior of the AG 1- \times 4 resin, it was tested using multielemental standard solutions (quantities around 10–100 ng for most elements, up to a few micrograms for major elements such as Si or Ca). The multielemental standard was evaporated, redissolved in 0.5 mL of 6 M HCl mixed with 0.001% H₂O₂, and loaded onto the resin. The concentrations of the different elements in the successive elution solutions were measured with the Agilent 7500 ICPMS. Table 3 displays the yields for the different elements. The test was replicated six times. The results were always the same (within instrument precision, typically of 2%), which shows the robustness of this protocol. This test shows that the column is very efficient at separating most of the elements from the Fe fraction, notably major ions such as Na, Mg, or Ca. Only U and Ga are quantitatively eluted together with Fe and to a lower extent Sb and In, which are partially eluted together with Fe.

Matrix. The performance of the chemical separation was also assessed by the measurement of the matrix in which the Fe is eluted. This was determined similarly to the yield determinations. A 10 L Dyfamed seawater sample was first preconcentrated with the NTA column. The elemental composition of the preconcentrated sample was then measured on the quadrupole ICPMS. Most

Table 3. Yields (%) of the AG 1- \times 4 Column, For Different Elements in the Successive Elution Solutions

	3.5 mL of 6 M HCl + 0.001% H ₂ O ₂	3 mL of 1 M HCl + 0.001% H ₂ O ₂	3 mL of 0.1 M HF	7 mL of 6 M HCl + 0.001% H ₂ O ₂	7 mL of 7 M HNO ₃	total
Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, As, Rb, Sr, Y, Nb, Rh, Ag, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Th	100	0	0	0	0	100
Fe, U	0	99	0	0	2	101
Sb	0	30	0	15	30	75
In	86	14	0	0	0	100
Zn	0	0	64	14	26	104
Ga	0	95	0	0	0	95
Se	87	0	0	0	0	87
Zr	^a	13	^a	^a	^a	^a
Mo	0	0	0	0	100	100

^a Not determined.

of the elements (those measurable with the ICPMS technique) were measured. The amount of solid residue eluted with the Fe weighs only about 70 μ g. Therefore, 99.999 98% of the total dissolved solids of the initial 10 L seawater sample (350 g) are rejected. Most of the residue (>90%) is composed of Mg, Na, and Ca. It also contains traces of V, Mo, Sb, K, Sr, Cu, Ti, Ga, Sn, B, U, and Al.

The same measurements were performed after the purification step.³¹ At this stage, the elements eluted together with Fe are mostly Ca, Ga, and Sb (~ 90, 30, and 20 ng, respectively). There are also traces of U, B, and Mg. In total, the matrix solid residue weighs ~150 ng. No traces of Cr, Ni, or Zn could be detected within the Fe fraction. The separation of Ni and Cr was found as efficient for 20 L samples as for 10 L samples (other elements not measured). The concentrations of matrix ions in the final solution for MC-ICPMS are a function of the volume used to dissolve the sample. For a typical volume of 600 μ L, the above quantities yield to 150, 50, and 33 ppb, for Ca, Ga, and Sb, respectively. These results differ from what is obtained from a multielemental standard solution (Table 3) because they reflect the initial matrix of seawater, which some of the major elements (e.g., Mg and Ca) are still present in the Fe fraction even if they are found at undetectable levels in the tests performed with standard solutions.

Precision and Accuracy. The three ratios $\delta^{56}\text{Fe}$, $\delta^{57}\text{Fe}$, and $\delta^{58}\text{Fe}$ are measured with the same accuracy and the same internal and external precisions per atomic mass unit. Internal precision of the measurements is typically 0.06‰ ($\delta^{56}\text{Fe}$; 2SE = 2SD/ \sqrt{n} , where SE and SD stand for standard error and standard deviation, respectively). This value is lower than the external precisions reported below. Except rare instances in which internal precision is larger than external precision, external precision, rather than internal precision, determines the measurement precision and is described below.

Precision and accuracy of the Fe IC measurement were tested in different ways. First, the measurement of variable amounts of the ETH-STD (relative to IRMM-14) allowed estimating the capabilities of our instrument, configuration, and data reduction for variable Fe consumptions. These results are reported in Figure 3. The Fe IC of the ETH-STD has been measured in several laboratories with different instruments. Its mean value from the data obtained in the different laboratories is $\delta^{56}\text{Fe}(\text{ETH-STD}) =$

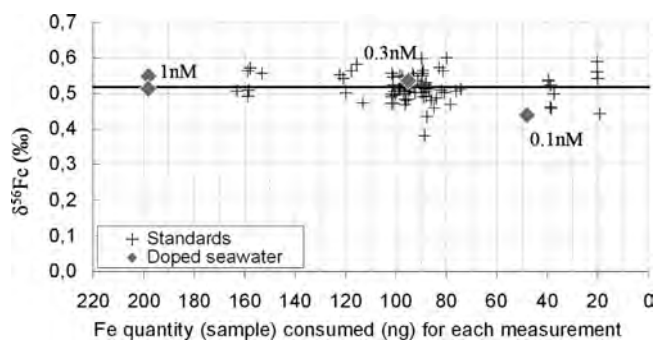


Figure 3. Fe IC of the ETH-STD measured directly (+) and after having being mixed with 10 L seawater samples from which most of the iron had been previously removed (◆). The thick line represents the known Fe IC of the ETH-STD.

$0.53 \pm 0.06\text{‰}$ (2SD, $n = 6$).^{30,41,42,45–47} Taking into account the whole of our measurements, which correspond to Fe consumptions ranging from 165 to 20 ng per analysis, we found $\delta^{56}\text{Fe}(\text{ETH-STD}) = 0.52 \pm 0.08\text{‰}$ (2SD, $n = 81$, over a period of 1 year). Narrowing this scale, for the measurements with low Fe contents, with Fe consumption ranging from 40 to 20 ng, we found $\delta^{56}\text{Fe}(\text{ETH-STD}) = 0.52 \pm 0.10\text{‰}$ (2SD, $n = 10$). These results are in very good agreement with what we obtained previously $\delta^{56}\text{Fe}(\text{ETH-STD}) = 0.53 \pm 0.09\text{‰}$ (2SD, $n = 40$, for 200 to 25 ng, over a period of 4 months)³¹ and with the values measured in the other laboratories. It can therefore be concluded that the present measurements are unbiased.

Accuracy of the spectrometric analysis was also tested by realizing a blind test. The isotopic composition of two iron solutions (solid samples digested and purified with the AG 1- \times 4 resin) were measured by one of the authors following Poitrasson and Freydier⁴² (Ni mass bias correction, ESI stable introduction system, typical [Fe] of the analyzed solution of 3 ppm). The solutions were then measured using the present protocol by another author to whom the preceding results were not communicated. The results, displayed in Figure 4, show that the results obtained by both techniques are identical within measurement uncertainties.

(45) Williams, H. M.; Markowski, A.; Quitte, G.; Halliday, A. N.; Teutsch, N.; Levasseur, S. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2006**, *250*, 486–500.

(46) Fehr, M. A.; Andersson, P. S.; Halenius, U.; Morth, C. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72*, 807–826.

(47) Teutsch, N.; von Gunten, U.; Porcelli, D.; Cirpka, O. A.; Halliday, A. N. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69*, 4175–4185.

to 2 L respectively, which converted into Fe concentrations correspond to blank contributions of 0.001 to 0.010 nmol L⁻¹, respectively.

Iron is preconcentrated using a column of nitriloacetic acid superflow resin and purified using a column of AG 1×4 anion exchange resin. The preconcentration procedure has the advantage of being entirely closed, which prevents contamination from the air. Although not tested so far, it could therefore be performed onboard.

The isotopic ratios are measured with a MC-ICPMS Neptune, coupled with a desolvator (Aridus II or better Apex-Q), using a ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe double spike mass bias correction. The range of variation observed in the ocean so far being of about 2.5%, the measurement precision is only about 3% of this range. Such measurements therefore allow for the detection of small

variations in the oceanic dissolved Fe isotopic composition and thus open new perspectives for the study of the many facets of the oceanic Fe cycle, such as its sources and sinks and its redox and/or biological cycles.

ACKNOWLEDGMENT

The CNRS (French National Center for Scientific Research) is thanked for supporting this study. Candaudap is thanked for his help with the quadrupole ICPMS. We thank L. Coppola for providing the Dyfamed seawater. We thank three anonymous reviewers, who greatly helped improve this manuscript.

Received for review January 28, 2010. Accepted June 25, 2010.

AC1002504

Annexe 4. LE PROTOCOLE DE PRECONCENTRATION DU FER.

Protocole de préconcentration de IOL d'eau de mer pour mesurer la composition isotopique du fer

- Tout Sous hotte Fer !

I- Ajustement du pH si besoin

- Calibrer pH-mètre
- Prélever 2.5ml de l'échantillon dans le cône à centrifuger prévu pour les mesures de pH.
- Mesurer le pH de cet aliquote

$$\text{pH} = [1,75 ; 1,80]$$

- Ajouter de l'HCl 2Q concentré dont le blanc de Fe est le plus faible
- *Noter date de ce premier ajustement de pH, ainsi que la nature exacte (exemple : HCL 2Q A distillé en nov08) et le volume d'acide ajouté.*

2- Diviser l'échantillon

- avec le poids et la concentration en Fe de l'échantillon, estimer la quantité de Fe disponible naturellement dans l'échantillon.
- si la quantité de fer estimée dans l'échantillon est > 150ng :
Diviser l'échantillon en plusieurs pour faire des répliquas chimie.

3-Ajust du double-spike

On utilisera les solutions de double-spike DS(B)

- Estimer quantité de fer Q_{nat} contenue dans l'échantillon (fraction d'échantillon ou échantillon total) à partir du volume d'eau de mer estimé et de la concentration en fer estimée. - volume eau de mer obtenu à partir de la pesée de l'échantillon dans son contenant - pesée d'un contenant similaire. (*Pour info : un cubi souple pèse environ 230g et un bidon de IOL pèse 450g*)
- Soit Q_{DS} la quantité de fer issu du double spike.
- On veut $Q_{\text{nat}} = Q_{\text{DS}}$.
- Calculer le volume de solution de double spike à ajouter à partir de Q_{DS} visé et de la concentration en DS de la solution de DS.
- Sortir solutions standards Fe du frigo
- Peser la solution de DS voulue dans sa bouteille de stockage avant prélèvement (pour le contrôle du volume d'évaporation).
- Avec cette pesée *compléter la feuille de suivi* du volume de la solution de DS correspondante.
- Sous la hotte fer, mettre un volume minimum de solution de DS dans son bécher de pipetage.

- Peser le bécher de pipetage ainsi rempli.
- Peser à nouveau la solution de DS dans sa bouteille et *compléter la feuille de suivi* des volumes avec cette pesée après prélèvement.
- Placer l'échantillon sous hotte fer.
- Vérifier que vous pourrez dévisser son bouchon d'une main.
- Dans bécher de pipetage, pipeter le volume choisi de solution de DS
- l'ajouter à l'échantillon.
- Peser à nouveau le bécher de pipetage de la solution de DS
- → calculer la masse de solution ajoutée.
- *Noter cette masse de solution de DS ajoutée et la date et heure d'ajout.*
- Ranger les solutions standards au réfrigérateur.
- Peser l'échantillon dans son contenant, *noter cette masse.*
- *Le contenant sera pesé vide après préconcentration.*
- **Agiter vigoureusement l'échantillon** et ne passer pas à l'étape suivante avant au moins **12h** (on préférera laisser au moins **24h** d'homogénéisation).

4- Prépa vaisselle :

-Laver les circuits de préconcentration (avec « raccords » téflon)

Un circuit de préconcentration est composé de : Un long tube téflon dont ED est 0,3cm + embout téflon (dit « raccord #1 ») dont ED est 0,64cm (longueur qq cm). Pour connexion sur un robinet de cubis, choisir un circuit dont l'embout a été taillé au cutter (dit « biseauté»). Pour utiliser avec un bidon rigide, aucune importance, l'embout sera retiré avant utilisation (cependant cet embout est très pratique pour laver le circuit), et on ajoutera une longue tige téflon à paroi fine (dont ID=0,3 cm aussi), dite « tige téflon ».

Protocole lavage circuit de préconcentration + embout téflon + tiges téflon (à plonger dans un bidon rigide et a connecté sur le circuit de préconcentration):

- Mettre la tige téflon dans éprouvette 1 (eau mQ sale) remplie jusqu'en haut.
- Siphonner le contenu à l'aide de la seringue et du raccord seringue branché sur le raccord #1
- débrancher le raccord seringue
- répéter cette étape 3 fois
- pour stockage, parafilmer le raccord #1 une fois le tube rempli de mQ, et remplir l'éprouvette
- Rincer la tige téflon avec pissette HNO₃ 1,5M
- La plonger dans éprouvette HNO₃, avec 150ml de HNO₃ 0,5ml
- Siphonner le contenu
- Plonger la tige dans éprouvette 2 (eau mQ propre) et siphonner le contenu (au moins plus de 3 fois le volume du circuit)

- parafilmer le raccord #1

- La tige est prête à être plongée dans l'échantillon, mais avant connexion avec résine NTA, il faut rincer à l'HNO₃ et à la mQ (pissettes) la zone en contact avec le raccord #1.

- Lavage raccord téflon #2 (à mettre entre la sortie de la colonne NTA et le cubis de récupération de la matrice)

Même type de tuyau que circuit de préconcentration (ED ~0,3cm) mais mesure 5cm max. **utiliser un propre pour chaque préconcentration.** Ça évite d'avoir à changer le robinet + cubis de récup de matrice en aval (hypothèse la crasse ne peut pas remonter jusqu'à la résine à travers ce raccord, le diamètre du raccord est trop petit !).

- à laver à chaud dans récipient téflon cylindrique pour stocker les colonnes

- L1 : 1/3 eau régale (brut) + 1/3 mQ 1 jour à 180°C

- L2 : HCL 1Q 1M 1jour à 180°C

- lavage embout téflon pour seringue (une extrémité 0,96ED et l'autre environ 0,3cm)

- L1 en HNO₃ 1,5M 1Q pendant la nuit

- rincer à l'eau mQ avant utilisation

5- Changement de la résine NTA d'une colonne (dit col9NTA) :

Une colonne type Col9NTA n'est utilisable que pour une cumule de 20L d'eau de mer à **préconcentrer**. Au-delà elle risque de s'encrasser et de voir son rendement diminuer. La résine doit donc être changée régulièrement (**toutes les 2 préconcentrations s'il s'agit d'échantillons de 10L**).

Pour changer la résine d'une col9NTA :

- ôter le tube coté sorti de la colonne (la colonne est constituée de 3 tubes : un plus gros au milieu qui contient les 2 frittés et la résine, et 2 plus petit de part et d'autre). C'est dur, utiliser les gants, il faut le faire tourner... mais on s'en sort !

- Faire pivoter le fritté ainsi accessible avec une fine tige de téflon (il y en a une avec la seringue) de manière à ce qu'il laisse sortir la résine.

- Faire couler la résine usagée dans un bécher prévu à cet effet (bécher au frigo avec la NTA) en introduisant de l'eau mQ par l'autre extrémité à l'aide d'une pissette. (La résine s'écoule en pâte). **Ou directement dans la poubelle**

- Bien rincer à l'eau mQ.

- Dégager le fritté qui a été pivoté, le mettre sur un vitafilm.

- Faire une marque sur la colonne correspondant à **1.65 cm** à partir du fritté dans le sens de la longueur. (On veut mettre 1.2ml de résine NTA Superflow en eau mQ. Le diamètre interne de la colonne est 0.96cm).

- Verser de la NTA neuve (elle est probablement en éthanol + eau dans le flacon du commerce, en transvaser d'abord dans **le pilulier prévu à cet effet**) dans la colonne sur le fritté.

- Laisser couler et attendre que la résine se tasse sur le fritté.
- Déposer de la résine jusqu'à la marque réalisée précédemment.
- Faire passer quelques ml d'eau mQ à travers la résine.
- Ajuster le volume de résine déposée si besoin.
- Replacer le 2nd fritté au sommet de la résine tassée en mQ.
- Laisser **0.5mm** entre le sommet de la résine et le 2nd fritté pour ne pas tasser la résine.

- Remettre le tube de sortie de la colonne. C'est dur, mais on y arrive. Le plus dure est de contrôler qu'on ne l'a pas trop enfoncé de manière à conserver **0.5mm** entre le sommet de la résine et le 2nd fritté. Bonne chance !

- Remplir la colonne de mQ pour stockage (pour ne pas que la résine sèche).
- Parafilmer les extrémités.
- La colonne est prête à être lavée.

6- Laver la colonne NTA si c'est sa première utilisation

- Préparer 2 parafilms
- Connecter la colonne sur le circuit d'élution (rincé auparavant)
- Faire passer **70 mL d'HNO₃ 2Q 1.5M** en **30min** (1,66mL/min)
- Puis faire passer **10mL de mQ** immédiatement après pour rincer.
- Parafilmer les extrémités de la colonne sans évacuer l'eau pour stockage.

Protocole de Préconcentration + Elution

7- Ajout H₂O₂ : H₂O₂ ajouté au moins 30min avant de passer l'échantillon sur NTA

- Fabriquer nouvelle solution H₂O₂ 10mM si la solution préexistante date de + d'I semaine.
- Utiliser la bouteille téflon noire : Mettre 0.5mL d'H₂O₂ Suprapur, indiquer la concentration+ 500ml d'eau mQ.
- *Noter date de fabrication de la nouvelle solution sur la bouteille.*
- Placer l'échantillon sous la hotte à flux laminaire.
- Vérifier que le bouchon peut se dévisser à une main.
- On ajoutera 1mL de solution d'H₂O₂ 10mM par litre d'eau de mer (soit 10mL pour 10L). Utiliser l'éprouvette prévue à cet effet pour mesurer le volume de solution d'H₂O₂ 10 mM et le transvaser dans l'échantillon
- *Noter date, heure, volume d'ajout et date de fabrication de la solution d'H₂O₂ utilisée sur la feuille de suivi de l'échantillon.*
- **Agiter vigoureusement.**

8- Ajustement du pH (2) :

- Vérifier la validité de la calibration du pH-mètre (mettre l'électrode dans solution pH=4.00).
- Recalibrer le pH-mètre, si besoin, avec solutions tampons prélevées dans piluliers si celles-ci sont datées de moins de 1 mois, sinon directement dans les bouteilles de solutions mères.
- Placer l'échantillon sous la hotte à flux laminaire.
- Prélever 2.5mL d'échantillon pour la mesure du pH au pH-mètre. pH =[1.75 ; 1.80] !!!!
- Ajouter HCl ou NH₄OH si besoin. Bien agiter avant chaque mesure de pH.
- Utiliser l'HCl 2Q choisi parce que son blanc de Fe est le plus faible.
- Utiliser le compte-goutte NH₄OH prévu à cet effet contenant du NH₄OH Suprapur (**le remplacer s'il est trop vieux**).
- *Noter les quantités ajoutées sur la feuille de suivi de l'échantillon.*

9- Préparation de la préconcentration:

Le circuit de préconcentration une fois terminé sera composé de :

- Une tige téflon (plongeant dans l'échantillon), connectée à
- Un tuyau de préconcentration, connecté à
- Une colonne NTA, connectée à
- Un raccord #2, connecté à
- Un cubis poubelle.
- Un raccord #1 est utilisé de manière provisoire comme « bouchon du tuyau »

Etapas préliminaires

- Aménager une étagère où l'échantillon pourra être placé à 130m au-dessus de la colonne NTA.
- Préparer une marche dont vous vous servirez pour hisser l'échantillon en haut de l'étagère.

- Préparer un cubis avec un robinet qui sera connecté à la sortie de la colonne NTA : peser mo avec le robinet. Ce cubis peut être sale. On jettera l'eau de mer passée sur la NTA.
- Rincer le tout une fois à l'eau mQ.
- Vitafilmer le robinet.

Préparation du circuit

- Dans un 1^{er} temps le circuit de préconcentration est composé d'un **Ensemble I** :
 - o Une tige téflon, connectée à
 - o Un tuyau de préconcentration, connecté à
 - o Un raccord #1, parafilmé
- Cet Ensemble I est stocké dans Eprouvette I (eau mQ sale ; la tige téflons est plongée dans l'éprouvette)
- Installer les 3 éprouvettes lestées dans hotte à flux laminaire.
- Préparer un parafilm
- Préparer poubelle, sous la paillasse, pour réception des solutions de lavage
- Enlever le parafilm et brancher la seringue à l'aide du raccord prévu à cet effet, le « raccord seringue ».
- Vider éprouvette I
- Rebrancher seringue sur son embout
- Dans éprouvette HNO₃ 0,5M, mettre 50 mL HNO₃ 1,5M IQ + 100mL eau mQ
- Sortir la tige téflon (attention à ce qu'elle ne touche rien) et nettoyer l'extérieur avec HNO₃ à la pissette
- Plonger tige téflon dans éprouvette HNO₃ 0,5M et faire passer 150mL de HNO₃
- Rebrancher seringue sur son embout
- Mettre ensemble dans **éprouvette 2** (eau MQ propre). Utiliser de la mQ propre pour chaque nouveau circuit.
- Faire passer plus de *3x volume du circuit* de mQ pour rincer
- Débrancher la seringue et son raccord
- Parafilmer le bout du circuit (raccord #1)

Connexion du circuit à l'échantillon

- Préparer 3 grands parafilms (4x4)
- Echantillon sous hotte à flux laminaire et juste dévisser le bouchon
- Mettre tige téflon préparée précédemment dans échantillon
 - Fermer l'ouverture de l'échantillon avec parafilm qui permet de **maintenir aussi la tige bien au fond du bidon !!!**
 - Emballer le bouchon dans du parafilm
 - Mettre l'échantillon sur l'étagère
 - Mettre des tendeurs. (**Attention pour bidons rigide, la tension du circuit peut le faire tomber à la fin de la préconcentration, quand son poids est beaucoup plus faible**).

Préparation de la colonne NTA

- Préparer un parafilm à proximité de l'Ensemble I.
- Laver le circuit d'élution : i) vérifier les niveaux des solutions d'élution, ii) retirer le parafilm qui ferme l'extrémité, iii) laver avec 20mL d' HNO_3 1,5M 2Q.
 - prendre une colonne NTA (qui aura vue moins de 20L d'eau de mer, l'échantillon **en cours inclus**, et qui a subi un lavage initial avec 70 mL d' HNO_3). La tenir verticale, tête en haut. Retirer les parafilms du bas puis du haut.
 - Laver le haut (aussi l'extérieur) de la colonne avant de la connecter au circuit d'élution. (Avec HNO_3 1,5M IQ puis H_2O , à la pissette). (Attention colonne toujours à la verticale !!!)
 - Laver la colonne NTA à l'aide du circuit d'Elution **50 ml HNO_3 1,5M 2Q + 10-12 ml mQ**
 - Brancher le **raccord #2 propre** au bas de la colonne (partie propre !!)
 - Enlever le raccord #1 de l'Ensemble I (Parafilmer le raccord #1)
 - Laver zone du tuyau de préconcentration qui était en contact avec le raccord #1 (avec de l' HNO_3 1.5M IQ puis mQ, pissettes)

Connexion de la colonne NTA et lancement de la préconcentration

- connecter la colonne NTA au bas du tuyau de préconcentration
- connecter au bas du raccord #2 la seringue avec un raccord adapté (raccord à fabriquer) qui peut être **sale**
 - Aspirer suffisamment de SW dans circuit pour que le siphon s'amorce.
 - Déconnecter la seringue.
 - Ouvrir le robinet du cubis de récup de la matrice.
 - Connecter le raccord #2 au cubis poubelle.
 - Vitafilmer la partie colonne (surtout le haut, c'est-à-dire la partie qui se connecte sur le circuit d'élution)
 - Mettre la colonne plutôt horizontale (moins de 45°) pour éviter qu'elle ne sèche, lorsque l'échantillon est terminé.
 - Vérifier que la tige est bien au fond et que la colonne NTA est horizontale (ne sèche pas)

10- élution

- Laver l'extrémité du circuit d'élution avec un peu d' HNO_3 2Q 1,5M et beaucoup de mQ (par le circuit d'élution en en retournant l'extrémité)

- Quand changement d'éluant, **faire une bulle d'air entre chaque.**

- Peser le bécher vide

- Préparer 2 parafilm pour fermer colonne NTA après son rinçage

- Préparer 1 parafilm pour le bouchon du bécher

- Préparer 1 parafilm pour le raccord # 2 (sur cubis poubelle)

- Préparer 1 parafilm pour le circuit d'élution

- Préparer avant de brancher la colonne NTA les 2*10 ml à venir

- Vérifier pH au papier pH !!!

- Rincer avec mQ partie de la colonne exposée à la poussière

- Déconnecter la colonne du circuit de préconcentration

- Connecter la colonne NTA sur circuit d'élution sous la hotte.

- Fermer le tuyau de préconcentration avec le raccord #1 (le même que précédemment).

- protéger le raccord #2 avec un parafilm

- Rincer avec 30ml de mQ (mesurer 10ml +10ml+10ml à travers le circuit d'élution)

- Installer le bécher de récup de la fraction du Fe.

- Eluer avec 10ml d' HNO_3 2Q 1,5M.

- Fermer le bécher.

- Laver la colonne NTA avec 10ml d' HNO_3 2Q 1,5M supplémentaire.

- Rincer avec 10ml MQ.

- La colonne est alors propre pour la prochaine utilisation, la retirer du circuit, la parafilmer.

- fermer le circuit d'élution avec un parafilm. Bien fermé.

- Déclipser la pompe

- Peser le bécher plein

- Faire un aliquote de 0,2ml pour ICPMS

- Peser les 2 béchers « vides » et pleins

- **Noter les quantités**

- Mettre l'éluât à évaporer.

- Mettre tige téflon dans éprouvette I (eau mQ sale), et faire 3 rinçages

- La stoker dans l'éprouvette en mQ

Annexe 5. PROTOCOLE DE LESSIVAGE DES PARTICULES EN SUSPENSION POUR L'ANALYSE DU FER

L'ensemble de cette manipulation s'effectue sous hotte à flux laminaire.

Matériel nécessaire :

- acides ultra-propres dont le blanc de fer est négligeable (bi-distillés ou Suprapur)
 - béchers propres en téflon 300 ml, 20 ml et 7 ml
 - 2 pinces téflons propres
 - 1 pissette propre d'eau Milli-Q Element®
- 1) Sous la hotte, ouvrir la boîte de pétri ou le bécher.
Noter l'aspect des filtres : *couleur, quantité de matière, présence de particules visibles à l'œil nu, et toute autre hétérogénéité du filtre.*
Peser le bécher de 300 ml
 - 2) Attraper le filtre avec 1 ou 2 pinces propres (rincée à l'eau Milli-Q avant et après utilisation)
L'étaler dans le fond d'un bécher 300ml propre.
 - 3) Rincer le couvercle de la boîte de pétri avec **1 ml de Milli-Q**,
A la pipette, récupérer l'eau mQ et la mettre dans boîte de pétri et y ajouter **2 ml de Milli-Q**. **Transvaser par la suite l'eau Milli-Q à la pipette dans le bécher de 300 ml.**
 - 4) Mettre **12 ml d'HCl 7.5M** dans le bécher de 300 ml.
Ajouter **2,5 ml d'HNO3 14M** dans le bécher de 300 ml.
Ajouter **0,5 ml d'HF 23M** Suprapur dans le Savillex de 300 ml
Le filtre doit entièrement baigner dans la solution.
Mettre à chauffer sur plaque à 130°C, béchers fermés, pendant 3 heures
Retirer des plaques et laisser refroidir 45 min maximum.
 - 5) A l'aide des pinces, attraper le filtre dans le Savillex et, tout en restant au-dessus du Savillex, le rincer à l'eau mQ (à l'aide d'une pissette). Attention à la quantité d'eau Milli-Q : le blanc est plus critique que le rendement !
On peut éventuellement conserver le filtre rincé dans la boîte de pétri d'origine.
 - 6) Mettre à évaporer partiellement la solution de leaching à 160°C
Quand il ne reste que 5ml de solution à évaporer, retirer des plaques
Vérifier aspect de la solution et le noter
S'assurer que toute la matière a été dissoute
 - 7) Transvaser à la pipette la solution dans bécher de 20 ml, et rincer bécher 300 ml (récupérer les éventuels restes)
 - 8) Mettre à **évaporer totalement** la solution de leaching à **140°C**.
 - 9) **Retirer des plaques**, attendre que le bécher soit **froid et peser le bécher** (poids du dépôt sec au fond du bécher non significatif).

- 10) Afin de **dégrader** d'éventuelles **matières organiques** (aspects jaune caractéristique), reprendre **dans 0.8ml d'eau régale $\frac{1}{4}$ HNO₃ + $\frac{3}{4}$ HCL (en moles)** soit 0.135mL HNO₃ et 0.665mL HCl si [HNO₃]=14.92M et [HCl]=9.1M (volumes à recalculer si molarités différentes), faire **chauffer 1 nuit béccher fermé** avec une légère fuite d'air à **90°C**, puis faire **évaporer** (béccher ouvert) à **140°C jusqu'à sec** (en terminant à **100°C**).
- 11) Ajouter **6mL d'HNO₃ 0.3M** dans le béccher de 30mL. Repeser le béccher avec HNO₃.
- 12) Peser un **cône à centrifuger de 15ml**
Prélever 5% de la solution (par pesée à l'aide d'une pipette) et la mettre dans le cône (pour mesure ICP). Peser le cône plein et le béccher de 30ml. On a ainsi les proportions exactes des 2 aliquotes (**5% pour concentrations sur ICP et 95% pour isotopes sur MC-ICP**).
- 13) **Double spiker** l'aliquote pour isotopes.
- 14) **Evaporer l'aliquote** pour isotopes – **garder le cône** à centrifuger pour Agilent/Element.
- 15) Passer **l'aliquote isotope** sur **colonne de purification FP**.

Dans un souci de valider cette méthode, des expériences dites de « leaching » ont été effectuées à plusieurs reprises. Ces expériences consistent à lessiver à nouveau un filtre déjà lessivé, de façon à estimer le rendement de ce protocole. Ces expériences ont montré que pour le fer, le rendement du protocole de lessivage était de 100%.

Table II.2. Releaching. Table représentant la quantité de plusieurs éléments chimiques (en ng) après le premier et le second lessivage. Ainsi que le pourcentage de chacun de ces éléments restants sur le filtre et le rendement moyen de chacun de ces éléments.

	Rendement moyen	% restant					ng après second lessivage					ng après premier lessivage				
		Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4	Filtre 5	Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4	Filtre 5	Filtre 1	Filtre 2	Filtre 3	Filtre 4	Filtre 5
Na	99%	0%	7%	0%	0%	0%	160	596 705	160	160	619	3 674 604	8 488 383	1 241 239	1 218 927	1 022 741
Mg	99%	0%	7%	0%	0%	0%	0	72 877	0	0	0	534 822	1 098 642	227 019	222 988	191 370
Al	98%	0%	7%	0%	0%	2%	0	12	0	0	26	1 240	176	1 283	113	1 368
Ca	99%	0%	7%	0%	0%	0%	0	42 386	0	0	0	222 360	623 320	80 340	68 918	67 560
Ti	94%	0%	6%	3%	14%	5%	0	1	2	3	4	42	23	75	23	68
V	99%	0%	7%	0%	0%	0%	0	6	0	0	0	4	90	5	26	4
Cr	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0	0	0	0	0	798	806	802	788	774
Mn	99%	0%	5%	0%	0%	0%	0	2	0	0	0	40	37	67	126	55
Fe	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0	0	0	0	0	650	182	955	159	1 520
Ni	98%	0%	5%	0%	0%	3%	0	15	0	0	7	19	274	19	23	229
Cu	99%	0%	3%	0%	0%	0%	0	1	0	0	0	22	33	9	9	12
Sr	99%	0%	6%	0%	0%	0%	1	817	1	1	1	4 159	12 921	1 660	3 851	1 589
K	99%	0%	4%	0%	0%	0%	0	20 025	0	2	25	198 673	508 220	71 981	75 833	60 223
As	98%	0%	6%	1%	0%	2%	0.0	3.3	0.0	0.1	0.1	2.2	58.5	5.8	73.3	3.2
Rb	99%	0%	6%	0%	0%	0%	0	9	0	0	0	62	145	21	21	17
Mo	98%	0%	4%	0%	0%	7%	0.0	0.8	0.0	0.0	1.9	5.8	19.2	5.5	12.2	28.1
Sb	40%	0%	2%	100%	100%	100%	0.0	0.1	11.8	43.6	16.8	3.3	3.4	4.4	3.4	3.3
Ba	98%	0%	6%	0%	3%	1%	0	20	1	1	2	139	326	257	45	272
La	98%	0%	5%	0%	0%	2%	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.6	1.4	0.6	0.4	0.2
Ce	99%	0%	5%	0%	0%	0%	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	1.7	0.8	0.3	0.4
Pr	99%	0%	7%	0%	0%	0%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1
Nd	98%	0%	7%	0%	0%	0%	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	1.1	0.6	0.6	0.6
Dy	98%	0%	6%	0%	0%	1%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.5	0.1	0.0	0.0
Ho	95%	21%	5%	0%	0%	0%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
Pb	100%	0%	2%	0%	0%	0%	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	2.5	4.3	4.7	1.5	1.1

Annexe 6. MANUEL D'UTILISATION DE L'ICP-MS HAUTE RESOLUTION ELEMENT XR (THERMO-FISHER)

Prévoir en plus du déjeuner de prendre un **sandwich** à la cantine pour le soir. ...

The operating range of the counting mode (pulse) is between 0 and $\sim 5 \times 10^6$ cps; the analog mode between $\sim 5 \times 10^6$ cps and 10^9 cps; the Faraday mode between 10^9 and 10^{12} cps.

info file (*.inf) contains all information related to a measured sample. It is a record file containing

information under which circumstances using what method and parameters the data have been acquired. The info files are automatically generated by the software and stored together with the data file (*.dat). A data set contains always the info file (<name>.inf) and the data file (<name>.dat).

The ELEMENT XR offers three resolution settings: Low Resolution (LR) $R \sim 400$; Medium Resolution (MR) $R \sim 4000$; High Resolution (HR) $R \sim 10000$.

I- Préparation système d'introduction

→ L'introduction - micronébuliseur et chambre de nébulisation - auront été **lavés pendant la nuit** (ce sont eux qui gardent le maximum de mémoire des échantillons précédent).

→ On préférera l'usage de la **pompe** à l'aspiration libre pour éviter les problèmes de désamorçage et de fluctuation de débit. Le tuyau – noir/noir – de la pompe est changé à chaque début de session.

2- Allumage de la machine

→ Une fois qu'on est OK sur l'introduction, [Instrument] Plasma ON. Le plasma s'allume, rester à proximité. En cas de soucis (crépitements prolongés) STOP. Une fois le plasma allumé, on met l'aiguille dans de l' HNO_3 0.3M pour rincer la machine. On peut utiliser de l' HCl 0.5M + HNO_3 1.3M si la machine est sale. Vérifier que ça pompe bien.

3- Tune

Il s'agit de régler la machine afin d'obtenir un bon signal

On met l'auto-sampler dans la solution de Tune (Thermo) à 100ppt. Vérifier que ça pompe bien

On ouvre le fichier **Hot_double_chambre** (si on utilise une chambre double, cyclonique + Scott, SIS stable introduction système, sinon autre fichier)

Cocher GE

But des réglages :

- obtenir le signal avec la + **forte intensité** (Volts ou cps/s)
- obtenir un signal avec la **meilleure stabilité** (RSD faible < 2%)
- obtenir un **taux d'oxydes le plus faible** possible (en général autour de 6-8%)
- obtenir la **résolution la plus forte possible** (>4 000 en MR et > 10 000 en HR)

Réglages en LOW RESOLUTION (LR)

Create scan list : ouvrir LMTG_HP_TUNE.scl

Appuyer sur Play; On lance un scan sur **Li, In et U**

On règle à tour de rôle :

- **Le Sample Gaz** (= débit du gaz poussant l'ech.) **HYPER SENSIBLE LE PLUS IMPORTANT**
- **Le Focus Sense** (= réglage des lentilles électrostatiques)
- Les valeurs de la **position de la torche en x, y et z** (attention attendre un peu, les réglages mécaniques induisent un temps de stabilisation plus lents)

On obtient des valeurs de l'ordre de :

Sur les graphs du haut, sommets de pics, (car l'évolution temporelle en bas, ce sont des évaluations, donc dépendent de la méthode d'évaluation), pour une solution à 100ppt, avec une pompe à 5rpm, un micro-neb micromist 100µL/min (du coup un débit de l'ordre de 270µL/min), et pas de désolvateur :

Li = 40 000 cps (sommets de pic)

In = 250 000 cps (sommets de pic)

U = 350 000 cps (sommets de pic)

Taux d'oxyde de U d'environ 6-8%

Réglages en MEDIUM RESOLUTION (MR)

Télécharger la Scan List (**avec le Co, MR**). Appuyer sur Play.

On règle à tour de rôle **Le Focus Quad I; Le Rotation Quad I; Le Rotation Quad 2**

Regarder la résolution R sur Co, et la régler de façon à ce qu'elle soit la plus élevée possible, >4 000 c'est bien

Réglages en HIGH RESOLUTION (HR)

Télécharger la Scan List (**avec le Co, HR**). Appuyer sur Play.

On règle à tour de rôle **Le Focus Quad I; Le Rotation Quad I; Le Rotation Quad 2**

Regarder la résolution R sur Co, et la régler de façon à ce qu'elle soit la plus élevée possible, >10 000 c'est bien

4- Calibration des Masses

Il s'agit de recalibrer l'aimant. Normalement c'est fait par le service ICPMS, sinon voir Annexe.

5- Daily Test Report

Avec l'aiguille dans la solution de Tune à 100ppt, aller dans [Sequence Editor], lancer la séquence **thermo_daily_test.seq**

Vérifier dans **Tune Parameters** que le Tune est bien celui des réglages précédents (ex : Hot_Double_Chambre)

On clique sur drapeau

Et on sélectionne Acquire, Evaluate, Sequence/ASCII Report -> Browse : thermo_daily_test. Pas le reste.

Reset all. Run

NB :Si on veut s'absenter (durée de la séquence = 14min), penser à sélectionner « do not show this.. »

Ouvrir le fichier (s'ouvre avec Excel)

C:\Element\user\Element\data\Thermo_Daily_Test\Thermo_Daily_Test.ASC

Activer la macro : **ctrl+D**

Imprimer

Save as, ajouter la date et enregistrer en « .xlsx »

Fermer la fenêtre Excel

Sauver une copie dans le répertoire LEGOS

6 – Vérification des performances

→ Mesurer le débit (dans HNO₃ 0.3M)

→ Remplir le fichier **zzz_Suivi_Element_GEOMAR.xls**.

→ Vérifier que la sensibilité, les taux d'oxydes sont comparables à la normale

7- Choix et réglage de la Méthode

→ Choisir la méthode, au besoin la modifier [Method Editor]. Il existe un assistant pour créer de nouvelles méthodes (wizard, baguette magique).

Je déconseille le traitement des données online (ca bugue), mais si c'est fait et si le traitement utilise un std interne (SI), pensez à préciser le SI dans la méthode.

→ Vérifier corrections d'interférences et le nombre de passes et de runs (setup global parameter)

→ Si on ne garde que 4 samples pour les integration c'est insuffisant et le logiciel n'arrive pas à gérer les changements de détecteurs. Il me semble que le nombre de sample par pic est relatif à 100% de mass window, e.g. si on met 20 sample par pic et 60% de mass window et 40% de integration window, ca fait 12 pic mesurés et 8 pics intégrés (l'intégration c'est pour l'évaluation, le calcul)

Explications sur les méthodes:

Accurate Mass: The accurate mass is the theoretical mass of an isotope. It is entered automatically. C'est donc une valeur *constructeur*.

Peak Width: At a given resolution R and a given mass m, the peak width PW is $PW=m/R$. Idem, c'est une valeur *constructeur*.

Mass Window: The mass window is the range around the accurate mass of an isotope to be measured during the analysis. It is entered defined as a percentage of the peak width and is centered about the accurate mass, $\pm \frac{1}{2}$ Mass Window [%].

Search Window: The Search window is the region within which the centroid of all contained samples is computed. The width of the search window is entered as a percentage of peak width in the Method Editor.

Search window: The search (or peak search) window is the region in a given mass window where the software performs a search for the peak center (defined as the highest point across a peak) starting from the accurate mass. For example, a value of 100 % means that the search is carried out in a window of $\pm 1/2$ peak width. The peak center identified by the search function is then used by the integration window for data evaluation

Integration window: This window, expressed as a percentage of the peak width, is the region used for the calculation of peak intensity using the selected integration type. A value of 100 % means that the intensity will be calculated from samples measured in a window of $\pm 1/2$ peak width of the peak center or accurate mass (Search Window = 0). For example, an integration window of 60 % and a number of 20 samples/peak means that $20 \text{ samples} * 60 / 100 = 12$ samples are used for integration.

Samples per peak: defines the number of samples (data acquisition points) across a peak. For a reliable peak integration especially in MR and HR, one should use about 20 samples/ peak to obtain a well defined peak profile.

Sample time is the integration time for each sample (data acquisition point in a spectrum). For a given resolution, a given number of Samples per Peak and a given Mass Window, the total time required to scan a mass segment depends on this value. When measuring low concentrations, the sample time can be increased to improve statistical precision.

8- Mass OFFSET

Il s'agit de corriger, si nécessaire, la masse de chaque isotope. Utile surtout en MR et HR

→ Mettre le passeur dans un **STD contenant tous les éléments de la méthode** avec suffisamment de signal (typiquement le standard qu'on a prévu pour les échantillons)

→ Open Sequence **Thermo_determine_MassOffset.seq**

→ Sélectionner **sa méthode et son tune**

→ Sélectionner **Acquire** (colonne Sample); **Evaluate** (colonne Sample); Pas le reste

→ Drapeau, Reset all, et Run pour lancer la séquence (manuellement, I à I, avant de lancer une seconde acquisition, il faut vérifier la première)

[Show] Open **Determine_Massoffset.dat**

Code couleur des graphes :

vert = faraday; rouge = analogique; bleu = pulse; **ligne rouge en bas** = fenêtre de mesure

→ On vérifie que les pics sont bien centrés. Si ce n'est pas le cas, on applique des corrections comme suit.

- Application [Result] Open **determine Mass Offset**

- **File\update calculated Mass offset to..**

- Puis on **écrase** la méthode

- Et on vérifie dans la méthode que c'est bien modifié

Nb : Les chiffres positifs (de l'offset dans méthode) vont vers la droite. + c'est concentré, + le pic va s'étaler

- on lance ensuite « **Check Method** » afin de vérifier que tout est bien centré

- on ouvre dans Show le **Check_Mass_Offset.dat**

- et on vérif que tout est ok

***** Réglages terminés *****

Ouf !!! Si il est moins de midi, c'est excellent, sinon c'est normal...

9- Sequence

→ Définir les racks choisis dans [Autosampler] ET [Executive]. Attention, **bien réfléchir aux racks** nécessaires avant d'écrire la séquence.

→ **On chronomètre l' "uptake time"** (= temps que met l'échantillon à parcourir le circuit jusqu'au nébuliseur). Il est nécessaire d'optimiser ce temps là. En général, il est autour de 60s si pompe à 5 tour/min. Ajouter 10s de marge.

→ **Ne pas essayer de faire du quantitatif** (tout sera fait sur excel offline), ca semble ne marcher que de temps en temps. Declarer tout en « Intensities ». Reglages « Int. Stand. Active » et « IS before BS » : TOUT regler sur « No ». Ca revient à considerer qu'on ne fait pas de quantitatif sur la machine).

→ Encadrer chaque mesure avec HNO₃ 0.3M, avec une méthode plus rapide (par exemple, avec moins de passes & runs).

→ **Ne pas lésiner sur les rincages** avant les HNO₃. On préférera rincer en utilisant un uptake ralongé dans l'HNO₃ plutôt que d'utiliser le wash. Typiquement, pour les HNO₃, l'uptake sera de 180s (60 uptake réel + 120 secondes de rincage). Du coup le wash sera limité à 15s dans les HNO₃, et à 0 dans les echantillons.

→ Il est possible d'utiliser un **préemptive rince** (pour économiser de l'echantillon et du temps) et **d'accélérer la pompe pendant le wash** (pour washer d'avantage). Mais ces options perturbent respectivement légèrement et significativement le débit, ce qui peut dégrader la précision.

Pour modifier ou créer des rapports d'échantillon ou de séquence, il faut aller dans Analysis Report Configuration. Se référer P 4-20 et 4-21 du manuel « Operating Manual »

Il est possible de définir des modèles d'echantillon et de blanc. C'est bien pratique.

10 – Lancer une séquence

Et on sélectionne :

Acquire, Evaluate, Sample/ASCII Report, si on veut Sequence/ASCII Report

Drapeau, reset all, et Run

11 – (re)Faire un rapport de séquence

Il est possible de retraiter assez rapidement toutes les données en ne cochant que Evaluate (on ne coche pas Acquire). Généralement on fait ca pour générer un rapport de séquence, **pas les rapports d'echantillons (qui sont déjà là)**. Donc on ne coche pas Sample/ASCII Report, et on coche Sequence/ASCII Report (Browse, le type de report souhaité)

Puis drapeau, reset all, et Run

ANNEXE A- Calibration des Masses

On ouvre le logiciel « **Mass Calibration** »

Puis la séquence (*icône petits pots*) **Thermo_Automascal.seq**

On la lance (*icône drapeau bleu*)

On fait un Reset item () et on fait un **Reset « all »**

On met le passeur dans la solution de tune (manuellement)

Et on sélectionne :

- ✓ **Acquire (colonne Sample)**
 - ✓ **Evaluate (colonne Sample)**
- Pas le reste**

Puis on clique sur « **Run** »

Dans l'icône Mass Calibration, on ouvre le fichier « **Thermo_LR_wide** »

Open an Analysis : on ouvre le fichier **Thermo_LR_wide** (qui n'a pas de n° = le dernier, on peut vérifier la date avant de l'ouvrir..)

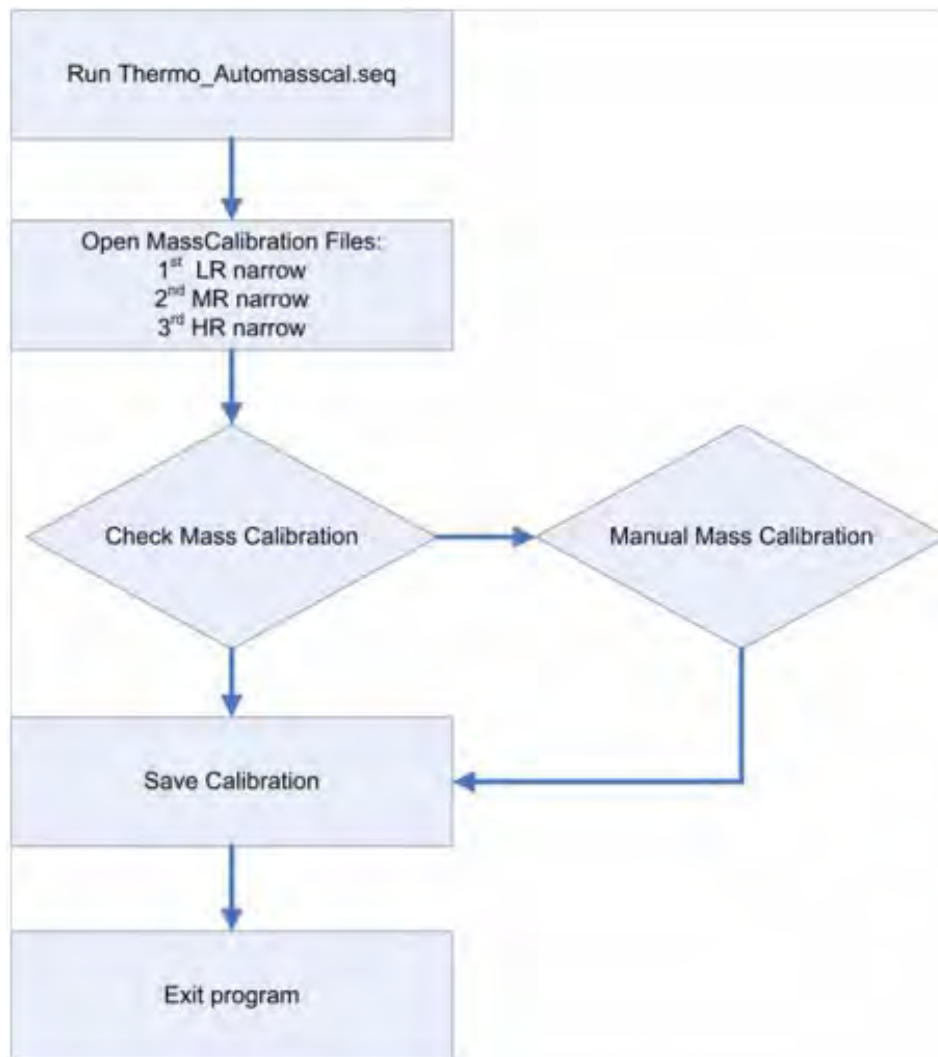
Manual Calibration → on vérifie pour chaque masse (chaque élément de la liste) que le pic est bien centré

Aps avoir effectué ces vérifications on lance : **LR_narrow** puis on vérifie puis on clique sur l'icône en forme de petite main

On fait ensuite exactement la même chose en MR et en HR.

→ Déplacer un pic qui est mal centré :

- on ouvre le fichier Acquis
- on contrôle le pic et on sélectionne dans Mass Calibration
- on le met à la poubelle
- on double clique sur le pic
- on clique sur la valeur
- Add
- File / Save Calib
- ✓ Display interference



ANNEXE B- Traitement des données online

entrer la droite de calibration → penser à créer un fichier de calibration ABC.cal

Pour les STD, il faut créer un fichier dans STD editor. On def un fichier STD + fichier internal. STD et on sélectionne :

- ✓ internal STD active = YES
- ✓ IS before BS = NO

Pour les échantillons on sélectionne :

- ✓ internal STD active = YES
- ✓ IS before BS = YES

Et on précise quel est le STD interne

NB : attention aux différences de méthode dans une même séquence. L'idéal est de tout faire passer avec la même méthode. Mais pour gagner du temps, on peut faire passer les blancs de nitrique avec une autre méthode (par exemple, une méthode avec moins de répliqués). Dans ce cas, il faudra faire passer au moins un nitrique avec la même méthode que les échantillons (le premier) et lié uniquement ce nitrique là aux std et échantillons.

Notes de FL :

- Ne pas essayer de faire du quantitatif, ça semble ne marcher que de temps en temps
- Pour avoir une droite de calibration, déclarer les std en tant que « Calib. (EXT CALIB) ».
- Donner un nom à la calib (par ex. « calibI »). Il FAUT que tous les std de la calib soient mesurés avec la MEME méthode. Si on veut soustraire un blanc à ces std, il faut que ce blanc soit mesuré avant et avec la MEME méthode que les std.
- Déclarer tout ce qui n'est pas un std de calibration en « Intensités » (y compris le blanc qui est éventuellement soustrait aux std de calib).
- Réglages « Int. Stand. Active » et « IS before BS » : TOUT régler sur « No ». Ça revient à considérer qu'on ne fait pas de quantitatif sur la machine (tout sera fait sur excel offline).

ANNEXE B- Changement de tuyau

Lorsque le tuyau « color-codé noir-noir » est trop resté sous pression et qu'il est détendu, le pompage est moins efficace. Le débit est alors fortement diminué et il faut changer ce tuyau. Pour cela il faut arrêter la pompe puis diminuer **PROGRESSIVEMENT** le Sample gaz. Il faut diminuer le « sample gaz » petit à petit afin de ne pas « souffler » le plasma. Ensuite on remet la pompe en marche, puis on remonte le sample gaz progressivement.

Attention : vérifier que l'échantillon avance dans le bon sens... (petit tuyau vers plasma et gros tuyau vers poubelle)

ANNEXE C- Scan de toutes les masses

- Instrument
- Onglet Manual
- Scan (icône « lecture – stop »)
- *NB : ne pas faire de scan sur les masses 40 et 80 (Ar et Ar2), y'en a beaucoup trop et ça fait planter l'ordinateur*

Annexe 7. A COMPILATION OF SILICON, RARE EARTH ELEMENT AND TWENTY-ONE OTHER TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS IN THE NATURAL RIVER WATER REFERENCE MATERIAL SLRS-5 (NRC-CNRC)

Yeghicheyan D, Bossy C, Bouhnik-Le Coz M, Douchet C, Granier G, Heimbürger A, Lacan F, Lanzanova A, Rousseau T, Seidel JL, Tharaud M, Candaudap F, Chmeleff J, Cloquet C, Delpoux D, **Labatut M**, Losno R, Pradoux C, Sivry Y, Sonke J. A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water standard SLRS-5 (NRC-CNRC), *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 449-467, 2013.

Résumé :

Le matériau de référence certifié d'eau de rivière naturelle SLRS-5 (NRC-CNRC) est analysée régulièrement comme contrôle qualité par dix laboratoires français étudiant les éléments majeurs et en trace dans les solutions naturelles.

La plupart des mesures sont réalisées par ICP-MS. Le silicium et 35 éléments en trace (terres rares, Ag, B, Bi, Cs, Ga, Ge, Li, Nb, P, Rb, Rh, Re, S, Sc, Sn, Th, Ti, Tl, W, Y et Zr) ne sont pas certifiés par le NRC-CNRC. Aucun rapport isotopique n'est disponible. Nous proposons, pour ces éléments des valeurs moyennes et leurs incertitudes associées obtenues par les différents laboratoires participants.

A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC)

Delphine **Yeghicheyan** (1)*, Cécile **Bossy** (2), Martine **Bouhnik Le Coz** (3), Chantal **Douchet** (4), Guy **Granier** (5), Alexie **Heimbürger** (6), Francois **Lacan** (7), Aurélie **Lanzanova** (8), Tristan C. C. **Rousseau** (9), Jean-Luc **Seidel** (10), Mickaël **Tharaud** (11), Frédéric **Candaudap** (8), Jérôme **Chmeleff** (8), Christophe **Cloquet** (1), Sophie **Delpoux** (10), Marie **Labatut** (7), Rémi **Losno** (6), Catherine **Pradoux** (7), Yann **Sivry** (11) and Jeroen E. **Sonke** (8, 9)

(1) Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM), CNRS-CRPG, 15, rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, 54501, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

(2) Université de Bordeaux, EPOC UMR 5805, Avenue des facultés, Talence Cédex, 33405, Bordeaux, France

(3) Géosciences Rennes, UMR 6118 CNRS – Université Rennes 1, Campus de Beaulieu, Rennes Cedex, 35042, Rennes, France

(4) Laboratoire Géosciences Montpellier, Laboratoire ICP-MS, Batiment 22 cc060, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095, Montpellier Cédex 5, France

(5) CEA/MARCOULE, DEN/DRCP/CETAMA, B.P. 17171, 30207, Bagnols-sur-Cèze, France

(6) Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR 7583, CNRS-Université Paris Est-Créteil-Université Paris Diderot, 61 av. Gal de Gaulle, F-94010, Créteil, France

(7) LEGOS (CNES/CNRS/IRD/University of Toulouse), Observatoire Midi-Pyrénées, 14 av. Edouard Belin, 31400, Toulouse, France

(8) Géosciences Environnement Toulouse, UMR 5563, Service ICP-MS Observatoire Midi-Pyrénées, CNRS, Université Paul Sabatier, IRD, 14 av Edouard Belin, 31400, Toulouse, France

(9) Géosciences Environnement Toulouse, Observatoire Midi-Pyrénées, CNRS, Université Paul Sabatier, IRD, 14 av Edouard Belin, 31400, Toulouse, France

(10) Laboratoire HydroSciences Montpellier, UMR 5569, Université Montpellier 2, Case MSE, Place Eugène Bataillon, 34095, Montpellier Cédex 5, France

(11) Laboratoire de Géochimie des Eaux, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Institut de Physique du Globe de Paris, UMR 7154 CNRS, F-75205, Paris, France

* Corresponding author. e-mail: yeghi@crpg.cnrs-nancy.fr

The natural river water certified reference material SLRS-5 (NRC-CNRC) was routinely analysed in this study for major and trace elements by ten French laboratories. Most of the measurements were made using ICP-MS. Because no certified values are assigned by NRC-CNRC for silicon and 35 trace element concentrations (rare earth elements, Ag, B, Bi, Cs, Ga, Ge, Li, Nb, P, Rb, Rh, Re, S, Sc, Sn, Th, Ti, Tl, W, Y and Zr), or for isotopic ratios, we provide a compilation of the concentrations and related uncertainties obtained by the participating laboratories. Strontium isotopic ratios are also given.

Keywords: river water reference material, ICP-MS, rare earth elements, trace elements.

Le matériau de référence certifié d'eau de rivière naturelle SLRS-5 (NRC-CNRC) est analysé régulièrement comme contrôle qualité par dix laboratoires français étudiant les éléments majeurs et en trace dans les solutions naturelles. La plupart des mesures sont réalisées par ICP-MS. Le silicium et 35 éléments en trace (terres rares, Ag, B, Bi, Cs, Ga, Ge, Li, Nb, P, Rb, Rh, Re, S, Sc, Sn, Th, Ti, Tl, W, Y et Zr) ne sont pas certifiés par NRC-CNRC. Aucun rapport isotopique n'est disponible. Nous proposons, pour ces éléments, des valeurs moyennes et leurs incertitudes associées obtenues par les différents laboratoires participants. Le rapport isotopique de Sr est aussi mesuré.

Mots-clés : matériau de référence d'eau de rivière, ICP-MS, terres rares, éléments en trace.

Received 17 Dec 12 – Accepted 03 Apr 13

Natural river water reference materials are widely used in order to verify routine water analyses by geochemists and hydrogeologists (Tosiani *et al.* 2004, Lawrence *et al.* 2006, Bayon *et al.* 2010, Birke *et al.* 2010). Among these reference materials, the Ottawa River water SLRS, prepared by the Canadian National Research Council (NRC-CNRC Canada), has been used by ten French geoscience laboratories. This study is a follow-up to the SLRS-4 compilation performed by French laboratories within the framework of the CNRS 'Isotrace' network (Yeghicheyan *et al.* 2001): because the batch of SLRS-4 is now exhausted, a new batch referred to as SLRS-5 was made available and is currently used for trace element determinations, which are useful for tracing sources and studying geochemical processes. The ten participating French laboratories (the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux of Nancy, the Laboratoire d'Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux of Bordeaux, the Geosciences Laboratory of Rennes, the HydroSciences Laboratory of Montpellier, the Geosciences Laboratory of Montpellier, the Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales of Toulouse, the Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques of Paris, the Laboratoire de Géochimie des Eaux of Paris, the Geoscience Environnement of Toulouse (research team) and the Observatoire Midi-Pyrénées (OMP ICP-MS Facility group) routinely analysed the SLRS-5 CRM by ICP-MS and to a lesser extent by ICP-AES. In addition to certified elements and depending on the aims of each laboratory, uncertified elements were also measured in the SLRS reference water. This present compilation includes 2 years of individual routine results and also proposes a compilation mean for uncertified elements. Statistical treatments were performed by each laboratory, which were responsible for eliminating their own outliers and for providing average values and standard deviations. Additional statistical treatments based on ISO Guides (ISO 5725-2, 13528 and 21748) were carried out: (a) calculation of the compilation mean and its related uncertainty from all acquired data and (b) evaluation of the performance of the compilation calculation by comparing compilation results with certified values when these are available. We stress the fact that our approach is experimental and compilation data do not contribute to determining reference values. We simply indicate additional, very useful, information for laboratories with random and systematic biases included in our calculations from all our results. Isotopic Sr values ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) were also proposed by the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (Nancy). Compilation results were then compared with the SLRS-4 batch and to results obtained by a standardisation procedure with SLRS-4 performed by Heimburger *et al.* (2013).

Instrumentation and statistical treatment

Instruments

Equipment used by each laboratory is reported in Table 1. All the laboratories used quadrupole or high-resolution ICP-MS. Instrumental operating parameters were similar for all ICP-MS instruments, but sample introduction systems, subtracted blanks, acid molarity of analysed solutions and calibration methods were specific to each laboratory. Oxides and doubly charged ions were lower than 3%, and the different laboratories applied oxide and hydroxide interference corrections (Aries *et al.* 2000) both monitored with mono-elemental solutions, except for the LISA/LGE-IPGP, which worked under high-resolution conditions in order to avoid these interferences (Heimburger *et al.* 2013). All of these corrections are reported in Table 1. Furthermore, CCT (Collision Cell Technology) with He gas was used to limit or eliminate interference corrections (*cf.* Table 2). Since it is routine in performance, the choice to use CCT was left to each participant. Most laboratories used CCT for the same element, mainly the transition metals (e.g., Zn). This choice was made based on the manufacturers' recommendations and on the individual experiments and internal tuning (Tanner *et al.* 2002). In addition, the SARM and LISA laboratories also used ICP-AES (iCap3500 ThermoFisher Scientific and Arcos Spectro, respectively) for Si and S measurements using wavelengths without spectral interferences. Even though the LEGOS laboratory used more than one sample introduction system, they felt that their results were coherent enough to group their measurements together.

Instrument calibrations were carried out using synthetic multi-element solutions. Instrumental drift was monitored and corrected where necessary by using one of two techniques: (a) addition of an internal standard to samples such as In (Geosciences, Rennes), In and Re (OMP, Toulouse), In, Ge and Bi (HydroSciences, Montpellier) or (b) measurement of a standard solution every 4–5 samples (LISA, EPOC, Geosciences Rennes, SARM Nancy). Two groups (GET and LEGOS, Toulouse) added spikes for REE isotope dilution measurements. Subtracted blanks and acids are listed in Table 1. Blanks were acidified with 2% v/v HNO_3 by all laboratories (Carignan *et al.* 2001). Geosciences Rennes, EPOC, the Toulouse teams, HydroSciences and Geosciences Montpellier added 2% v/v HNO_3 to samples to reach pH 1 (instead of pH 1.6 reported by NRC-CNRC for SLRS-5) because a more stable signal was observed for all the elements under this condition. Table 2 summarises the isotopes taken into account, as well as spikes and internal standards

Table 1.
Instrumentation and procedures of the participating laboratories

Laboratory	Instrument	Methods and introduction systems	Blank	Acid medium	Calibration	Interferences corrections
EPOC (Bordeaux)	ICP-MS (Thermo Scientific X series II)	Direct with concentric nebuliser conical 1 ml min ⁻¹ and spray chamber impact bead	De-ionised water purified with a Milli-Q (Millipore) system	HNO ₃ 2% v/v (Ultrapur II Baker)	Multi-elemental	⁵⁷ Fe ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁷ O ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ⁺ H ⁺ , ¹⁴² Sm ⁺ , ¹³⁰ BaOH ⁺ ;
Geosciences Rennes	ICP-MS (Agilent 4500)	Direct with cross-flow nebuliser and Scott spray chamber	De-ionised water purified with a Milli-Q (Millipore) system	HNO ₃ 2% v/v	Multi-elemental with internal standard In	¹⁵² Eu ⁺ , ¹³⁷ BaO ⁺ , ¹³⁶ BaOH ⁺ ; ¹⁵⁸ Gd ⁺ , ¹⁴² CeO ⁺ , ¹⁴² NdO ⁺ ; ¹⁴¹ PrOH ⁺ ; ¹⁵⁹ Tb ⁺ ; ¹⁴³ NdO ⁺
GET (Toulouse)	HR-ICP-MS (Thermo Scientific Element XR)	Offline AG-50 × 8 Cationic separation for matrix and Ba removal. Aridus 2 desolvator	De-ionised water purified with a Milli-Q (Millipore) system	Bidistilled HNO ₃ 2% v/v	Three standards according to the concentration range of the element (in 100 ng ml ⁻¹) Mass bias corrected isotopic dilution (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb Lu), External analysis for monoisotopes (Pr, Tb, Ho, Tm) with certified multi-element solution (100 pg ml ⁻¹) yield, sensitivity and dilution factor correction with spiked elements	Oxides: Monitoring of BaO/Ba, LaO/La, CeO/Ce, PrO/Pr, NdO/Nd, SmO/Sm, EuO/Eu, GdO/Gd, DyO/Dy and TbO/Tb. Corrections on ¹⁵¹ Eu, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁵ Gd, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Dy, ¹⁶⁷ Er, ¹⁶⁹ Er, ¹⁷¹ Yb, ¹⁷² Yb
HydroSciences (Montpellier)	ICP-MS (Thermo Scientific X series II)	100 µl MicromistTL 18877 nebuliser, H cones, Scott spray chamber	De-ionised water purified with a Milli-Q (Millipore) system	HNO ₃ ultrapur 2,5% v/v	Multi-elemental with internal standards In, Bi	¹³⁶ La, ¹⁷⁶ Lu and ¹⁷⁷ Hf
Geosciences Montpellier	ICP-MS (Agilent 7700x)	Direct (all elements except REE) Off-line preconcentration (REE) Micro-concentric glass nebuliser and impact bead spray chamber	De-ionised water purified with a Milli-Q (Millipore) system	HNO ₃ 2% v/v	1, 5, 10 µg l ⁻¹ (Ce = In = Bi = 10 µg l ⁻¹)	Isobaric: ¹³⁶ Ba and ¹³⁸ Ce on ¹³⁶ La, ¹³⁸ Ba and ¹³⁸ Ce on ¹³⁸ La, ¹⁷⁶ Yb and ¹⁷⁴ Hf on ¹⁷⁶ Lu
Laboratoire Géochimie des Eaux (LGE-IGP) Laboratoire Interuniversitaires des Systèmes Atmosphériques (ISA, Université Paris Diderot) LEGOS (Toulouse)	HR-ICP-MS (Thermo Scientific Element 2)	Direct with Meinhard nebulizer and Scott spray chamber	De-ionised water purified with a Milli-Q (Millipore) system	Disilled HNO ₃ (DST-1000) 1% v/v	4 Mono-element solutions for Na, Mg, Si, Ca, K and Fe, multi-elemental for all others. Internal standards used were In and Bi	¹⁵² Eu, ¹³⁵ BaO, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁴¹ Pb + ¹⁴⁰ CeOH; ¹⁵⁹ Tb; ¹⁴³ NdO; ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁷ SmO + ¹⁴⁶ NdOH; ¹⁶⁵ Ho; ¹⁴⁵ SmO, ¹⁶⁷ Er; ¹⁵¹ EuO, ¹⁶⁹ Tm; ¹⁵² EuO; ¹⁷² Yb; ¹⁵⁷ GdOH; ¹⁷⁵ Lu; ¹⁵⁹ TbO
OMP service ICP-MS (Toulouse)	ICP-MS (Agilent 7500, Thermo Scientific Element XR)	Direct with APEX HF with PFA ST Nebuliser (100 ml min ⁻¹)	De-ionised water purified with a Milli-Q (Millipore) system	HNO ₃ 2% v/v	Multi elemental 1 µg ml ⁻¹ to 10 ng ml ⁻¹	Medium or High Resolution
SARM (Nancy)	ICP-MS (Agilent 7500 ce)	Micromist nebuliser 0.1 ml min ⁻¹ Pellet-cooled spray chamber Aridus II desolvator SIS spray chamber (cyclonic + Scott) Aridus II desolvator	De-ionised water purified with a Milli-Q (Millipore) system	Bi-distilled HNO ₃ 0.32 ml l ⁻¹	Multi-elemental with In and Re as internal standard. For Nd and Yb isotope dilution (¹⁵⁰ Nd and ¹⁷² Yb spikes) in some cases.	Aires <i>et al.</i> (2000) for REE; MoO for ¹¹¹ Cd; S ²⁺ for ⁴³ Ca and ⁴⁴ Ca
	ICP-MS (Agilent 7700x)	Direct with concentric nebulizer and Scott spray chamber	De-ionised water purified with an Elga system	HNO ₃ 2% v/v	Multi elemental with internal standards In, Re	Collision cell + fileview
	TIMS (Thermo Scientific Triton Plus)	Direct with concentric nebulizer and Scott spray chamber	De-ionised water purified with an Elga system	Ultrapur HNO ₃ 2% v/v	Multi elemental	Aires <i>et al.</i> (2000) for REE
		30 ml Evaporated and eluted on Sfspec resin (Eichrom)	De-ionised water purified with an Elga system	Ultrapur HNO ₃ 2% v/v	NBS 987	Internal normalisation with exponential law and ⁶⁶ Sr/ ⁸⁶ Sr = 0.1194

Table 2.
Isotopes used for ICP-MS and wavelengths used for ICP-AES by the participating laboratories

	EPOC (Bordeaux)	Géosciences Rennes	GET (Toulouse)	HydroSciences Montpellier	Geosciences Montpellier	LGE-LISA (Paris)		LEGOS (Toulouse)			OMP (Toulouse)	SARM (Nancy)
								Agilent 7500ce	Element XR			
Ag	-	-	-	-	-	107	LR	-	-	-	-	-
Al	-	27	-	27	27	27	HR	27	MR	HR	27	27
As	75	-	75	75	75	75	HR	75	CCT	HR	75	75
B	-	11	-	11	11	11	LR	11	LR	LR	-	-
Ba	135-136-137	137	136-137	138	138	137	LR	137-138	LR	LR	137	137
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	9
Bi	-	-	209	-	-	209	LR	209	LR	LR	209	209
Ca	-	44	-	43	43	-	LR	43-44	MR	MR	44	44
Cd	111-112-113	111	-	110	110	-	-	111	LR	LR	114	114
Ce	-	140	136-140	140	140	140	HR	140	LR	LR	140	140
Co	59	59	-	59	59	59	MR	59	MR	MR	59	59
Cr	52	53	-	52	52	52	MR	52	MR	MR	52	52
Cu	63-65	65	-	63-65	65	63	MR	63	MR	MR	63	63
Cs	-	-	-	133	-	-	-	133	LR	LR	133	133
Dy	162-163	163	161-163	163	-	163	HR	162-163	LR	LR	-	161
Er	166-167	166	166-167	167	-	166	HR	166-167	LR	LR	-	166
Eu	153	153	151-153	151	-	153	HR	151-153	LR	LR	-	151
Fe	57	57	-	56	57	56	MR	54-56-57	MR	MR	56	57
Ga	71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	71	71
Gd	-	158	155-157	157	-	157	HR	156-157-158	LR	LR	-	157
Ge	-	-	-	-	-	-	-	72	CCT	HR	-	72
Ho	165	165	165	165	-	165	HR	165	LR	LR	-	165
In	-	115	-	115	115	-	-	115	With and without CCT	LR, MR, HR	-	-
K	-	39	-	-	39	-	-	39	CCT	HR	39	39
La	-	139	138-139	139	139	139	HR	139	LR	LR	139	139
Li	-	7	-	7	7	7	LR	-	-	-	7	7
Lu	175	175	175-176	175	-	175	HR	175	LR	LR	-	175
Mg	25-26	25	-	25	25	-	-	24	MR	MR	24	24
Mn	55	55	-	55	55	55	MR	55	MR	MR	55	55
Mo	95-98	-	-	95	-	95	LR	95	LR	LR	95	95
Na	-	23	-	-	23	-	-	23	MR	MR	23	23
Nb	-	-	-	-	-	-	-	93	LR	LR	-	-
Nd	143-146	146	145-146	146	-	146	HR	143-146-150	LR	LR	146	146
Ni	60-62	62	60-62	62	62	60	MR	60	CCT	MR	60	60
P	-	-	-	-	-	-	-	31	MR	MR	-	-

Table 2 (continued).
Isotopes used for ICP-MS and wavelengths used for ICP-AES by the participating laboratories

	EPOC (Bordeaux)	Géosciences Rennes	GET (Toulouse)	HydroSciences Montpellier	Geosciences Montpellier	LGE-LISA (Paris)		LEGOS (Toulouse)			OMP (Toulouse)	SARM (Nancy)
								Agilent 7500ce	Element XR			
Pb	206-208	208	-	206-208	208	208	LR	208		LR	208	All isotopes
Pr	141	141	141	141	141	141	HR	141		LR	141	141
Rb	85	85	85	85	85	85	LR	85		LR	85	85
Re	-	-	-	-	-	185			With and without CCT	LR, MR, HR	-	185
Rh	-	-	-	-	-	-		-			-	103
S	-	-	-	-	-	180.7 nm		-			-	180.7 nm
Sb	121-123	-	-	123	121	121	LR	121		LR	121	121-123
Sc	-	-	-	-	45	-	MR	-			-	-
Si	-	29	-	29	29	28		28		MR	-	288.4 nm
Sm	147-149	147	155	147	147	147-152	HR	147-152		LR	-	147
Sn	-	-	-	-	-	-	LR	-			-	-
Sr	-	88	-	86	86	88	LR	88		LR	88	86
Tb	159	159	159	159	-	159	HR	159		LR	-	159
Th	232	232	-	-	232	232		232		LR	-	232
Ti	-	-	-	47	-	47	MR	47	CCT	MR	47	47
Tl	203-205	-	-	203-205	-	205		205		LR	-	205
Tm	169	169	169	169	-	169	HR	169		LR	-	169
U	238	238	-	238	238	238	LR	238		LR	238	238
V	51	51	-	51	51	51	MR	51	CCT	MR	51	51
W	-	-	-	89	89	89		89		LR	-	182
Y	-	-	-	-	89	89		89		LR	89	89
Yb	172-174	174	171-173	173	-	172-173-174	LR	172		LR	-	172
Zn	-	66	-	66	68	66	MR	66		MR	66	66
Zr	-	-	-	-	90	90	LR	90		LR	90	90

Internal standard isotopes or spikes are in bold type.
LR, low resolution; MR, medium resolution; HR, high resolution; CCT, collision cell technology.

measured by the different teams. When several isotopes were measured, we chose that with the smallest standard deviation after verifying the absence of interferences.

For Sr isotope determination, 30 ml of SLRS-5 was evaporated in triplicate. Strontium isolation from the rest of the matrix was then carried out following an analytical protocol similar to that of Pin *et al.* (1994). Briefly, the samples were diluted with 2 ml of HNO₃ (2 mol l⁻¹) and loaded onto Sr Spec resin (Eichrom), which had been previously washed and conditioned. Strontium was then isolated from Rb, Ba and REE using nitric acid solutions at various values of molarity. The Sr fraction was then dried and ready for measurement by TIMS.

Measurements of Sr isotopes were made at the CRPG using TIMS (Triton Plus from Thermo Electron) in multi-collection mode using Re as the filament. Five Faraday cups were used to monitor Rb also. To correct for instrumental mass bias, internal normalisation with a ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr ratio of 0.1194 and an exponential law were used. International Sr reference material NBS 987 was used to control the method accuracy. The blank processed and measured along with the samples gave a value of less than 100 pg, which is negligible compared with the amount of Sr from the sample (about 1.5 µg).

Statistical methods

All laboratories proposed their own average working values after outlier rejection by their own methods. The Dixon and Grubbs tests at the 95% confidence level (Miller and Miller 1993, Prichard *et al.* 1995, Feinberg 1996) were applied by LEGOS and SARM (Nancy). Detailed statistical methods were not available for the others. The statistical tests classically used to interpret the results of a round-robin study assume a population meeting the criteria of a normal distribution defined by the mean and the variance. Differences in data size (n = 2–284) did not allow the certification of element concentrations in SLRS-5 because it did not follow any statistical law. Therefore, the aim of this paper is only to propose compilation values for uncertified elements. Instead of using robust statistical methods for which no hypothesis concerning the distribution is necessary, we chose the general approach based on the ISO 5725-2 procedural standard, in order to define the criteria of repeatability, reproducibility and the knowledge of compilation value, to reveal the possible existence of a bias

between laboratories. Thus, compiled data were interpreted using a homogeneous statistical model for both certified and uncertified elements.

The mean values for each laboratory were calculated using the following equation:

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij} \quad (1)$$

where \bar{y}_i is the mean of j repeats for the laboratory i and n_i is the number of repeats for the laboratory i .

The compilation mean is the mean of all \bar{y}_i of p laboratories and is defined in Equation 2:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i \bar{y}_i}{\sum_{i=1}^p n_i} \quad (2)$$

The compilation means \bar{y} are thus weighted by taking into account the numbers of results per laboratory (n_i).

The ISO 5725 procedural standard was also used for determining the standard deviation of repeatability (σ_r , intralaboratory reproducibility), which measures the dispersion of the results obtained for tests by each laboratory and of reproducibility (σ_R , interlaboratory reproducibility), which measures the dispersion of the mean results obtained by all the participating laboratories.

The standard deviation of repeatability σ_r is defined as follows:

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \sigma_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)}} \quad (3)$$

where σ_i is the standard deviation of each laboratory (denoted as 's' in tables).

The standard deviation of reproducibility σ_R is defined as follows:

$$\sigma_R = \sigma_r + \sigma_1, \text{ where } \sigma_1 = \sqrt{\frac{\sigma_d^2 - \sigma_r^2}{\bar{n}}} \quad (4)$$

with

$$\sigma_d^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2 \text{ and } \bar{n} = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_i \cdot \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad (5)$$

In our case, we took σ_R as an estimation of the uncertainty for the compiled data as proposed in the ISO 21748 recommended procedure. All results are expressed with an expanded uncertainty U (in agreement with ISO 5725-2) defined as follows:

$$U = k \cdot \sigma_R \quad (6)$$

where k is a coverage factor chosen at a prescribed level of confidence (under the assumption of a Gaussian law). In our case, we chose to use the 95% level of confidence with $k = 2$ instead of 1.96, which is commonly applied in interlaboratory comparisons.

To check the reliability of our compilation, we chose to calculate the E_n number (typically used in measurement comparison schemes and described in ISO 13528), which is a performance statistic calculated as follows:

$$E_n = \frac{\bar{y} - \mu}{k \sqrt{\sigma_{\text{lab}}^2 + \sigma_{\text{ref}}^2}} \quad (7)$$

where μ is the reference target value, k is the coverage factor ($k = 2$, here), σ_{lab} is the uncertainty of a participant's result (σ_R in our case), and σ_{ref} is the uncertainty obtained by the reference provider's assigned value.

We used a critical value of 1 with E_n numbers because E_n numbers are calculated using expanded uncertainties in the denominator. If $E_n < 1$, we consider results compatible, and if $E_n > 1$, then incompatible, considering the given uncertainties.

Results and discussion

Compiled and individual results are reported in Tables 3–5, while statistical and published data are reported in Appendices A–C. Although ten participants are cited, the GET (Toulouse) measured only REEs and, therefore, only appears in Table 4. On the other hand, LGE-IPGP and LISA (Paris) performed analyses on the same instrument but not at the same time and with different calibration procedures: except for REEs, both reported their own results separately. We assumed that blanks and standard solution purities were checked by participants and that instrument calibration cannot be involved if scattered results were observed.

Certified values

Compiled data for elements having certified concentrations in SLRS-5 are detailed in Table 3. Mean, repeatability, reproducibility and E_n score are shown with certified values of SLRS-5 and SLRS-4 in Appendix A.

The individual standard deviations varied from 1% (Mg from EPOC) to 26% (Cd from HydroSciences, Montpellier). This difference is mainly due to the eight orders of magnitude difference in concentration between Mg ($2540 \mu\text{g l}^{-1}$) and Cd (7 ng l^{-1}) and to a lesser extent to the individual methodology.

Most elements fall within the certified limits if we take into account the individual and the compiled uncertainties. Even for very low-level concentrations, there was good agreement with the certified values (Cd from five laboratories).

Figure 1 shows compiled data normalised to the certified values. For Be, Co and Sb, certified ranges are not available, but compiled values were close to the information values given by NCR-CNRC (differences of less than 10%). In all other cases, the compilation value fell into the certified range except for Mo and Zn, where the compiled weighted average was about 20% lower and 20% higher than the certified value.

Standard deviations of repeatability and reproducibility are rather similar in Appendix A, which may suggest no interlaboratory bias. The E_n numbers calculated indicate that compilation values were consistent with target values. Note that the certified value for Mo, which was recently added to the certificate by the provider ($0.27 \pm 0.04 \mu\text{g l}^{-1}$), is slightly higher than that of the compilation ($0.22 \pm 0.05 \mu\text{g l}^{-1}$) and of the proposed value by Heimbürger *et al.* (2013) ($0.21 \pm 0.04 \mu\text{g l}^{-1}$).

As reported, for example, by Date and Gray (1989) and May and Wiedmeyer (1998), uncorrected/corrected polyatomic interferences on K (ArH⁺), Zn (ArMg, sulfur species) and Ni (CaO) might explain most of the outliers and high standard deviations observed for these elements (Table 3). Furthermore, possible contamination on blanks or calibration methodologies for elements such as Cd, Co, Ni, Pb and Zn would introduce noise in measurements (Figure 1).

Therefore, individual laboratories obtained consistent values for certified elements within the NRC-CNRC limits, and all compiled data fell within these limits, except for Zn. This indicates the proficiency of the participating laboratories and thus suggests that they also produce trustworthy results. It

Table 3. Average concentration values ($\mu\text{g l}^{-1}$), standard deviation (s), relative standard deviation (RSD) from each laboratory, compilation mean with expanded uncertainty (U) and relative expanded uncertainty (rU) for certified elements in the river water certified reference material SLRS-5

	Certified values			EPOC (Bordeaux)			Geosciences Rennes			HydroSciences Montpellier			Geosciences Montpellier			LGE-IPGP (Paris)							
	$\mu\text{g l}^{-1}$	U	rU (%)	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD				
Al	49.5	5	10.1	—	—	—	—	55	49.1	1.3	3	60	48.6	2.2	5	6	43.9	3.8	9	28	41.8	3.7	9
As	0.413	0.039	9.4	48	0.407	0.028	7	—	—	—	—	60	0.361	0.062	17	6	0.357	0.042	12	43	0.404	0.024	6
Ba	14	0.5	3.6	48	13.9	0.3	2	55	14.2	0.3	2	60	14.3	0.3	2	6	13.7	0.5	4	55	13.7	1.4	10
Be	0.005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	10500	400	3.8	—	—	—	—	55	10241	266	3	60	10166	523	5	6	9925	331	3	—	—	—	—
Cd	0.006	0.001	23.3	48	0.0068	0.0010	15	55	0.0047	0.0006	14	60	0.0074	0.0019	26	—	—	—	—	—	—	—	—
Co	0.05	—	—	48	0.054	0.006	10	55	0.060	0.004	6	60	0.055	0.005	9	6	0.045	0.003	7	43	0.058	0.005	8
Cr	0.208	0.023	11.1	48	0.207	0.022	11	55	0.223	0.014	7	60	0.221	0.021	10	6	0.198	0.011	6	52	0.204	0.021	10
Cu	17.4	1.3	7.5	48	15.6	0.7	4	55	17.9	0.5	3	60	17.5	0.5	3	6	16.0	0.9	5	70	17.4	1.8	10
Fe	91.2	5.8	6.4	—	—	—	—	55	86.6	3.8	5	60	92.0	5.6	6	6	87.7	8.1	9	45	89.9	7.6	8
K	839	36	4.3	—	—	—	—	55	839	26	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	2540	160	6.3	15	2480	27	1	55	2542	67	3	60	2528	76	3	6	2508	69	3	—	—	—	—
Mn	4.33	0.18	4.2	26	3.98	0.21	5	55	4.21	0.12	3	60	4.22	0.12	3	6	3.88	0.30	8	73	4.13	0.43	10
Mo	0.27	0.04	14.8	48	0.21	0.01	5	—	—	—	—	60	0.23	0.03	12	—	—	—	—	54	0.20	0.01	5
Na	5380	100	1.9	—	—	—	—	55	5470	127	2	—	—	—	—	—	—	—	—	6	5305	133	3
Ni	0.476	0.064	13.4	48	0.480	0.042	9	55	0.485	0.035	7	60	0.485	0.092	19	6	0.432	0.063	15	12	0.334	0.009	3
Pb	0.081	0.006	7.4	48	0.080	0.007	8	55	0.077	0.004	5	60	0.084	0.013	16	6	0.073	0.005	7	30	0.087	0.010	12
Sb	0.3	—	—	48	0.34	0.02	7	—	—	—	—	60	0.30	0.01	4	6	0.35	0.06	17	70	0.32	0.06	18
Sr	53.6	1.3	2.4	—	—	—	—	55	53.0	1.5	3	60	53.7	1.5	3	6	50.9	2.5	5	35	51.1	3.7	7
U	0.093	0.006	6.5	48	0.088	0.004	4	55	0.090	0.006	7	60	0.093	0.003	3	6	0.094	0.006	7	30	0.109	0.008	7
V	0.317	0.033	10.4	48	0.333	0.025	8	55	0.340	0.010	3	60	0.347	0.017	5	6	0.321	0.020	6	55	0.319	0.009	3
Zn	0.845	0.1	11.2	—	—	—	—	55	0.935	0.033	4	60	0.888	0.211	24	6	0.802	0.111	14	45	1.093	0.057	5

Table 3 (Continued).
Average concentration values ($\mu\text{g l}^{-1}$), standard deviation (s), relative standard deviation (RSD) from each laboratory, compilation mean with expanded uncertainty (U) and relative expanded uncertainty (rU) for certified elements in the river water certified reference material SLRS-5

	Certified values			LISA (Paris)			LEGOS (Toulouse)			OMP (Toulouse)			SARM (Nancy)			Compilation							
	$\mu\text{g l}^{-1}$	U	rU (%)	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD	n	Average	U	rU (%)				
Al	49.5	5	10.1	5	46.5	0.8	2	12	48.7	3.3	7	103	50.1	3.9	8	35	50.7	2.5	5	304	48.7	7.9	16
As	0.413	0.039	9.4	10	0.408	0.017	4	3	0.402	0.014	3	-	-	-	-	35	0.390	0.031	8	205	0.388	0.090	23
Ba	14	0.5	3.6	15	14.2	0.4	3	12	14.2	0.6	4	44	14.2	0.4	3	35	14.8	0.4	3	330	14.2	1.4	10
Be	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	0.0046	0.0008	17	35	0.0046	0.0016	34
Ca	10500	400	3.8	-	-	-	-	11	10445	475	5	64	10450	901	9	35	10500	476	5	231	10320	1185	11
Cd	0.006	0.001	23.3	-	-	-	-	1	0.007	-	-	-	-	-	-	35	0.0078	0.0010	13	199	0.007	0.004	55
Co	0.05	0.023	11.1	13	0.054	0.002	3	5	0.052	0.002	-	-	-	-	-	35	0.054	0.003	5	265	0.056	0.011	19
Cr	0.208	0.023	11.1	10	0.228	0.008	4	11	0.221	0.027	12	64	0.217	0.015	7	35	0.234	0.013	5	341	0.217	0.041	19
Cu	17.4	1.3	7.5	15	18.1	0.5	3	12	17.2	0.6	3	64	17.8	0.3	2	35	18.8	1.5	4	365	17.5	2.6	15
Fe	91.2	5.8	6.4	5	92.7	0.8	1	11	90.7	1.9	2	62	94.5	6.8	7	35	95.1	5.7	6	279	91.4	12.7	14
K	839	36	4.3	-	-	-	-	6	777	24	3	112	873	91	10	35	858	28	3	214	859	142	17
Mg	2540	160	6.3	-	-	-	-	11	2473	203	8	61	2476	258	10	35	2568	75	3	243	2518	297	12
Mn	4.33	0.18	4.2	15	4.34	0.13	3	12	4.19	0.17	4	59	4.13	0.15	4	35	4.49	0.13	3	341	4.2	0.5	13
Mo	0.27	0.04	14.8	15	0.23	0.01	5	10	0.21	0.02	9	61	0.24	0.03	11	35	0.22	0.01	7	283	0.22	0.05	22
Na	5380	100	1.9	-	-	-	-	7	5463	520	10	25	5596	1108	20	35	5375	162	3	128	5461	1016	19
Ni	0.476	0.064	13.4	10	0.504	0.016	3	3	0.482	0.024	5	-	-	-	-	35	0.498	0.032	6	229	0.477	0.135	28
Pb	0.081	0.006	7.4	5	0.067	0.001	1	12	0.084	0.006	8	26	0.102	0.018	18	35	0.080	0.008	10	277	0.083	0.025	30
Sb	0.3	1.3	2.4	5	54.7	0.5	1	5	0.28	0.02	8	102	0.32	0.02	7	35	0.31	0.01	3	326	0.32	0.07	22
Sr	53.6	1.3	2.4	5	54.7	0.5	1	8	54.0	2.1	4	58	56.3	2.9	5	35	54.2	2.5	5	262	53.8	5.7	11
U	0.093	0.006	6.5	15	0.090	0.003	4	10	0.091	0.004	5	24	0.090	0.003	3	35	0.093	0.004	4	283	0.093	0.015	16
V	0.317	0.033	10.4	10	0.294	0.009	3	12	0.315	0.021	7	63	0.353	0.021	6	35	0.350	0.012	3	344	0.338	0.045	13
Zn	0.845	0.1	11.2	10	0.875	0.058	7	3	0.955	0.024	2	74	1.083	0.196	18	35	1.013	0.084	8	288	0.993	0.347	35

- no measurement available; n number of results.

Table 4. Average concentration values (ng l⁻¹), standard deviation (s), relative standard deviation (RSD) from each laboratory, compilation mean with expanded uncertainty (U) and relative expanded uncertainty (rU) of REEs in the river water certified reference material SLRS-5

	EPOC (Bordeaux)			Géosciences Rennes			GET (Toulouse)			HydroSciences Montpellier			Géosciences Montpellier							
	n	Aver- age	s	% RSD	n	Aver- age	s	% RSD	n	Aver- age	s	% RSD	n	Aver- age	s	% RSD				
La	—	—	—	—	55	205.4	5.6	3	11	213.6	4.6	2	15	207.7	6.1	3	6	206.7	7.2	3
Ce	—	—	—	—	55	252.8	6.0	2	11	254.8	3.1	1	15	253.1	6.7	3	6	249.8	8.2	3
Pr	26	44.2	1.2	3	55	49.2	1.5	3	11	50.3	0.6	1	15	51.5	1.7	3	6	46.4	2.3	5
Nd	26	178.0	3.6	2	55	193.8	5.7	3	11	197.1	2.4	1	15	199.6	5.3	3	—	—	—	—
Sm	26	30.5	1.3	4	55	33.3	1.6	5	11	33.1	0.1	0.3	15	35.3	1.6	5	6	31.2	0.5	2
Eu	—	—	—	—	55	5.81	0.34	7	11	5.88	0.04	1	15	6.33	0.54	9	—	—	—	—
Gd	—	—	—	—	55	25.0	1.0	4	11	26.1	0.3	1	15	27.5	0.8	3	—	—	—	—
Tb	26	3.80	0.20	6	55	3.31	0.20	6	11	3.42	0.05	2	15	3.68	0.46	12	—	—	—	—
Dy	26	18.6	0.6	3	55	18.5	0.9	5	11	18.9	0.1	1	15	19.6	0.8	4	—	—	—	—
Ho	26	3.70	0.30	7	55	3.67	0.20	6	11	3.65	0.03	1	15	3.73	0.19	5	—	—	—	—
Er	26	10.4	0.3	3	55	10.6	0.4	4	11	10.6	0.0	0	15	11.0	0.9	8	—	—	—	—
Tm	26	1.50	0.50	31	55	1.47	0.15	10	11	1.49	0.01	1	15	1.68	0.34	20	—	—	—	—
Yb	26	9.30	0.30	3	55	9.68	0.58	6	11	10.13	0.08	1	15	11.20	0.74	7	—	—	—	—
Lu	26	1.90	0.20	13	55	1.56	0.15	10	11	1.64	0.01	1	15	1.78	0.23	13	—	—	—	—

	LGE – LISA (Paris)			LEGOS (Toulouse)			OMP (Toulouse)			SARM (Nancy)			Compilation							
	n	Aver- age	s	% RSD	n	Aver- age	s	% RSD	n	Aver- age	s	% RSD	n	Aver- age	U	rU (%)				
La	20	198.1	8.4	4	25	209.9	5.2	2	107	207.0	6.2	3	64	209.6	12.8	12.8	303	207.2	12.8	6
Ce	20	245.2	13.2	5	25	256.5	5.0	2	110	244.4	47.0	19	64	265.7	8.4	8.4	306	252.3	59.7	24
Pr	15	47.7	4.2	9	25	50.5	1.1	2	28	46.8	6.4	14	63	51.2	1.6	1.6	244	49.1	7.2	15
Nd	20	186.5	9.2	5	25	199.4	3.9	2	107	189.3	38.4	20	64	197.2	15.7	15.7	323	192.1	46.4	24
Sm	15	32.5	2.4	7	21	34.6	1.3	4	—	—	—	—	64	35.4	1.7	1.7	213	33.7	4.4	13
Eu	5	5.89	0.75	13	22	6.75	0.98	15	—	—	—	—	64	6.11	0.43	0.43	172	6.1	1.1	18
Gd	5	25.7	3.2	13	20	30.6	1.7	5	—	—	—	—	64	26.9	1.3	1.3	170	26.7	4.4	16
Tb	5	3.19	0.38	12	20	3.52	0.34	10	—	—	—	—	64	3.29	0.27	0.27	196	3.4	0.6	18
Dy	15	17.8	1.3	8	20	19.7	0.8	4	—	—	—	—	64	19.7	0.8	0.8	206	19.1	2.0	10
Ho	15	3.51	0.29	8	20	3.91	0.30	8	—	—	—	—	64	3.77	0.33	0.33	206	3.7	0.4	12
Er	15	10.9	1.0	9	21	11.4	0.7	6	—	—	—	—	64	11.2	0.7	0.7	207	10.9	1.2	11
Tm	14	1.41	0.11	8	20	1.66	0.24	14	—	—	—	—	64	1.58	0.24	0.24	205	1.5	0.5	31
Yb	15	9.70	0.80	8	21	10.68	0.67	6	—	—	—	—	64	10.57	0.64	0.64	207	10.1	1.6	16
Lu	11	1.53	0.14	9	19	1.71	0.20	12	—	—	—	—	55	1.75	0.28	0.28	192	1.7	0.4	23

—, no measurement available; n, number of results.

Table 5. Proposed mean concentration values ($\mu\text{g l}^{-1}$), standard deviation (s), relative standard deviation (RSD) from each laboratory, compilation mean with expanded uncertainty U and relative expanded uncertainty (rU) of uncertified elements in the river water certified reference material SLRS-5

	EPOC (Bordeaux)				Géosciences Rennes				HydroSciences Montpellier				Géosciences Montpellier				LGE-IPGP (Paris)			
	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	0.0098	0.0002	1.7
B	-	-	-	-	55	6.41	0.25	4	60	6.66	0.60	9	-	-	-	-	10	6.72	0.21	3.2
Bi	-	-	-	-	-	-	-	-	35	0.0054	0.0010	19	-	-	-	-	-	-	-	-
Cs	-	-	-	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ga	26	0.015	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ge	-	-	-	-	55	0.46	0.03	6	60	0.46	0.03	7	6	0.41	0.02	6	7	0.33	0.04	12.1
Li	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	4	-	-	-	-	60	1.30	0.06	4.6	6	1.04	0.07	6.6	48	1.05	0.10	9.2
Rb	26	1.13	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rh	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Re	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	0.037	0.002	6
Si	-	-	-	-	55	1951	49	3	35	1934	82	4.3	6	1732	51	3	-	-	-	-
Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	48	0.014	0.002	16	55	0.013	0.001	10	-	-	-	-	6	0.014	0.004	29	-	-	-	10.0
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	35	2.00	0.18	9	-	-	-	-	-	-	-	-
Tl	26	0.0037	0.0002	5	35	0.0040	0.0020	50	-	-	-	-	-	-	-	-	37	1.75	0.16	-
W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	-	-	-	-	15	0.112	0.002	1.8	-	-	-	-	6	0.108	0.005	4.6	-	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	0.032	0.002	7.3	-	-	-	-
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 5 (Continued).
Proposed mean concentration values ($\mu\text{g l}^{-1}$), standard deviation (s), relative standard deviation (RSD) from each laboratory, compilation mean with expanded uncertainty U and relative expanded uncertainty (rU) of uncertified elements in the river water certified reference material SLRS-5

	LISA (Paris)			LEGOS (Toulouse)			OMP (Toulouse)			SARM (Nancy)			Compilation				
	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD	n	Average	s	% RSD	p	n	Average	U	rU (%)
Ag	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1	10	0.0098	0.0008	8
B	10	6.56	0.20	3	3	6.69	0.41	6	–	–	–	–	5	138	6.56	0.91	14
Bi	10	0.0008	0.0001	7	2	0.00135	0.00003	2	–	–	–	–	3	48	0.0009	0.0003	38
Cs	–	–	–	–	5	0.0041	0.0001	3	–	–	–	–	3	76	0.0049	0.0019	39
Ga	–	–	–	–	–	–	–	–	33	0.0025	0.0004	18	2	59	0.014	0.014	67
Ge	–	–	–	–	3	0.006	0.001	15	–	–	–	–	2	34	0.015	0.014	93
Li	–	–	–	–	–	–	–	–	5	0.46	0.06	14	5	133	0.45	0.09	20
Nb	–	–	–	–	5	0.0036	0.0004	11	–	–	–	–	1	5	0.0036	0.0016	44
P	–	–	–	–	8	8.19	0.87	11	–	–	–	–	1	8	8.19	3.40	42
Rb	–	–	–	–	5	1.27	0.05	4	108	1.32	0.21	16	7	284	1.24	0.37	30
Rh	–	–	–	–	3	0.0019	0.0008	41	–	–	–	–	2	37	0.0009	0.0015	161
Re	–	–	–	–	–	–	–	–	35	0.066	0.003	4	1	35	0.066	0.012	18
S	29	2347	126	5	–	–	–	–	10	2428	39	2	2	39	2368	244	10
Sc	13	0.008	0.001	8	–	–	–	–	–	–	–	–	2	19	0.017	0.041	241
Si	–	–	–	–	5	1839	121	7	–	–	–	–	5	129	1922	165	9
Sn	10	0.0050	0.0004	8	–	–	–	–	28	1904	65	3	1	10	0.0050	0.0004	8
Th	–	–	–	–	3	0.014	0.001	10	–	–	–	–	5	148	0.0136	0.0033	24
Ti	–	–	–	–	11	1.78	0.23	13	64	1.84	0.12	7	5	181	1.86	0.34	18
Tl	–	–	–	–	3	0.0034	0.0003	9	–	–	–	–	4	99	0.0039	0.0024	62
W	–	–	–	–	3	0.025	0.017	70	–	–	–	–	2	35	0.014	0.018	125
Y	–	–	–	–	3	0.113	0.002	2	83	0.111	0.005	5	5	142	0.112	0.009	8
Zr	5	0.066	0.002	3	5	0.034	0.021	62	106	0.019	0.004	18	5	158	0.02	0.03	113
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	–	–	–	–	–	–	–	–	3	0.711011	0.000059	–	1	3	0.711011	0.000059	–

Element determined by at least three laboratories are shown in bold, by two laboratories in normal typeface, and by one laboratory in italic typeface.
n, number of results; –, no measurement available; p, number of laboratories.

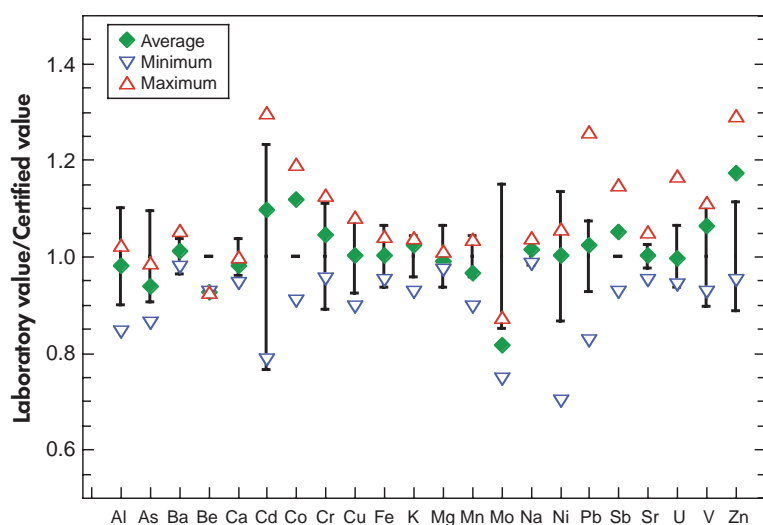


Figure 1. Comparison of compiled data versus certified values for the river water reference material SLRS-5. Diamonds represent compiled data. Triangles are the minimum and the maximum values from the results of individual laboratories. Bars represent certified values with uncertainty ranges. For Be, Co and Sb (not certified by NCR-CNRC), the information values given by the NRC-CNRC were used.

also allows us to have confidence in our mode of calculation for uncertified elements (mean values and expanded uncertainty).

Uncertified values: Tables 4 and 5 show compilation means with expanded uncertainty U obtained from participating laboratories, while published data are reported in Appendices B and C.

Rare earth elements: Compiled and individual results for REEs are shown in Figure 2 and reported in Table 4. Their concentrations varied from 252 ng l^{-1} (Ce) to 1.5 ng l^{-1} (Tm) and relative expanded uncertainty (rU) varied from 6% (La) to 31% (Tm), suggesting homogeneous results between laboratories and techniques. Uncertainty values correlate somewhat with concentration.

Larger interlaboratory variation for middle REEs may be partly explained by the noise introduced by isobaric interference corrections for oxides of low atomic number REEs (LREEs) and Ba. Higher values for Eu and Gd reported by the LEGOS are difficult to explain by insufficient interference correction: this laboratory used both a desolvating and a classic sample introduction technique and did not observe any bias between the results obtained, despite the fact that desolvation is known to generate very small amounts of oxides. The high value for Lu given by EPOC is most likely explained by a calibration bias, because none of the participants applied oxide corrections to the mass 175. The GET laboratory applied an isotope dilution method using

ten enriched REE spikes and achieved uncertainties better than 2% RSD on all REEs. This high precision method yielded REE concentrations that overlapped narrowly with the REE compilation concentrations based on all participating laboratories (Table 4).

REE patterns normalised to upper crust concentrations (Taylor and McLennan 1985) are reported in Figure 2a. The patterns display LREE enrichment relative to high atomic number REEs (HREEs) as well as a large negative Ce anomaly. The SLRS-5 compilation pattern is reported in Figure 2b. The SLRS-5 pattern from Heimburger *et al.* (2013) and the SLRS-4 pattern are shown for comparison. Systematically lower concentrations (3–19%) are reported by Heimburger *et al.* (2013) compared with this study (Appendix B). The authors deduced data from SLRS-5/SLRS-4 ratios that correspond to an indirect standardisation. This relative determination may lead to errors compared with individual absolute determinations. Thus, a bias in the compiled data calculated by Yeghicheyan *et al.* (2001) and used for calibration by Heimburger *et al.* (2013) induced a proportional bias in their REE concentrations. The largest discrepancies are observed for the two lowest concentrations: Tm ($1.3 \pm 0.3 \text{ ng l}^{-1}$ compared with $1.5 \pm 0.5 \text{ ng l}^{-1}$ for compiled data in this study) and Lu ($1.5 \pm 0.2 \text{ ng l}^{-1}$ vs. $1.7 \pm 0.4 \text{ ng l}^{-1}$). However, in both cases, the results overlap within uncertainties and fall within the same concentration range.

Other elements: Twenty-two other elements, including silicon, without certified values were also analysed.

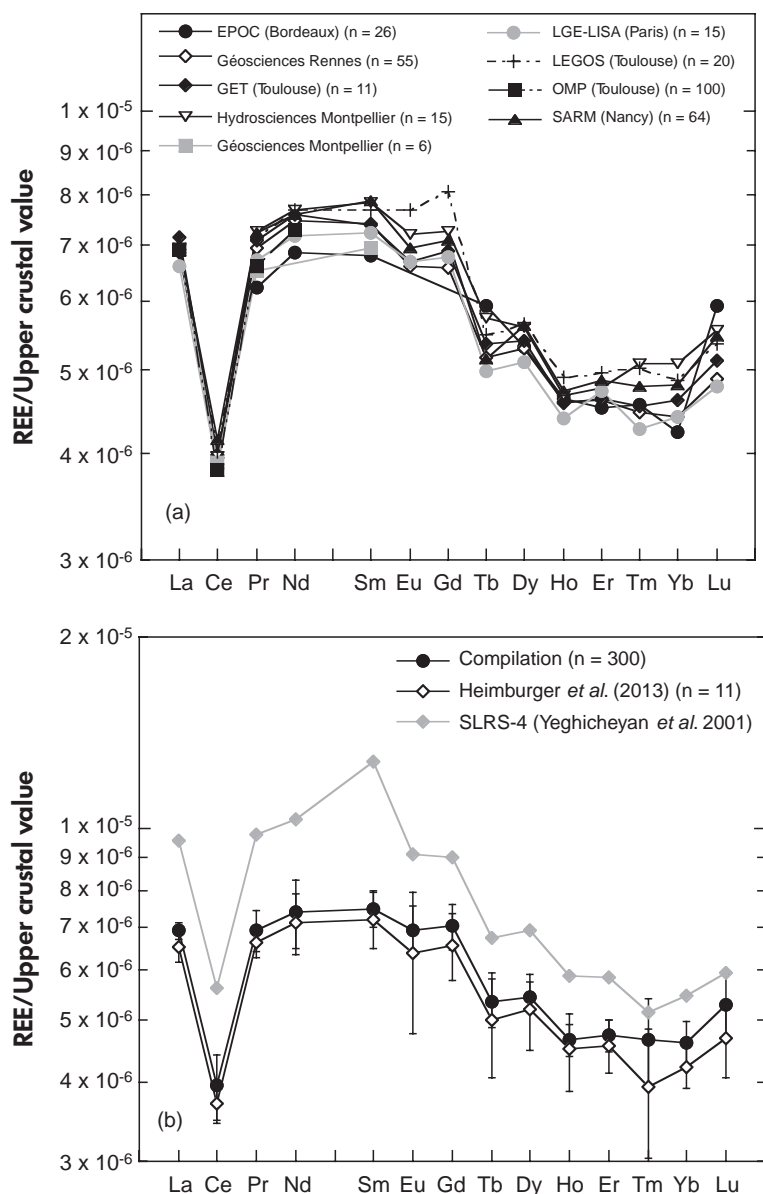


Figure 2. Upper crust-normalised REE patterns of the river water reference material SLRS-5 obtained by the different laboratories. n = number of results. Upper crust data from Taylor and McLennan (1985).

Compiled results are reported in Table 5 and compared with published data in Appendix C.

Eleven elements (B, Bi, Cs, Li, Rb, Si, Th, Ti, Tl, Y and Zr), out of the twenty-two were determined by at least three different laboratories or methods (Figure 3 and in bold in Table 5). All the available data were used for compiled values, including complementary data by ICP-AES for Si.

Reported individual results and compiled values are in good agreement even for low-level concentrations such as that of Tl ($3.9 \pm 2.4 \text{ ng l}^{-1}$ compiled value). Figure 3 shows

examples of results from the different laboratories (for B, Bi, Li, Si, Th and Zr). All elements measured fell within the range of compiled values considering uncertainties, except for Bi (LEGOS) (Figure 3b) and Zr (LISA) (Figure 3f). In both cases, the discrepancy can be mostly explained by the very low uncertainties obtained by LEGOS and LISA for Bi and Zr, respectively, which do not allow overlap with the compiled values. Silicon concentration was measured by two techniques: ICP-MS and ICP-AES (Table 5). ICP-MS individual values ranged from 1732 to $1951 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, whereas the average value obtained by ICP-AES from the SARM (Nancy) was intermediate ($1904 \pm 65 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). The underestimated

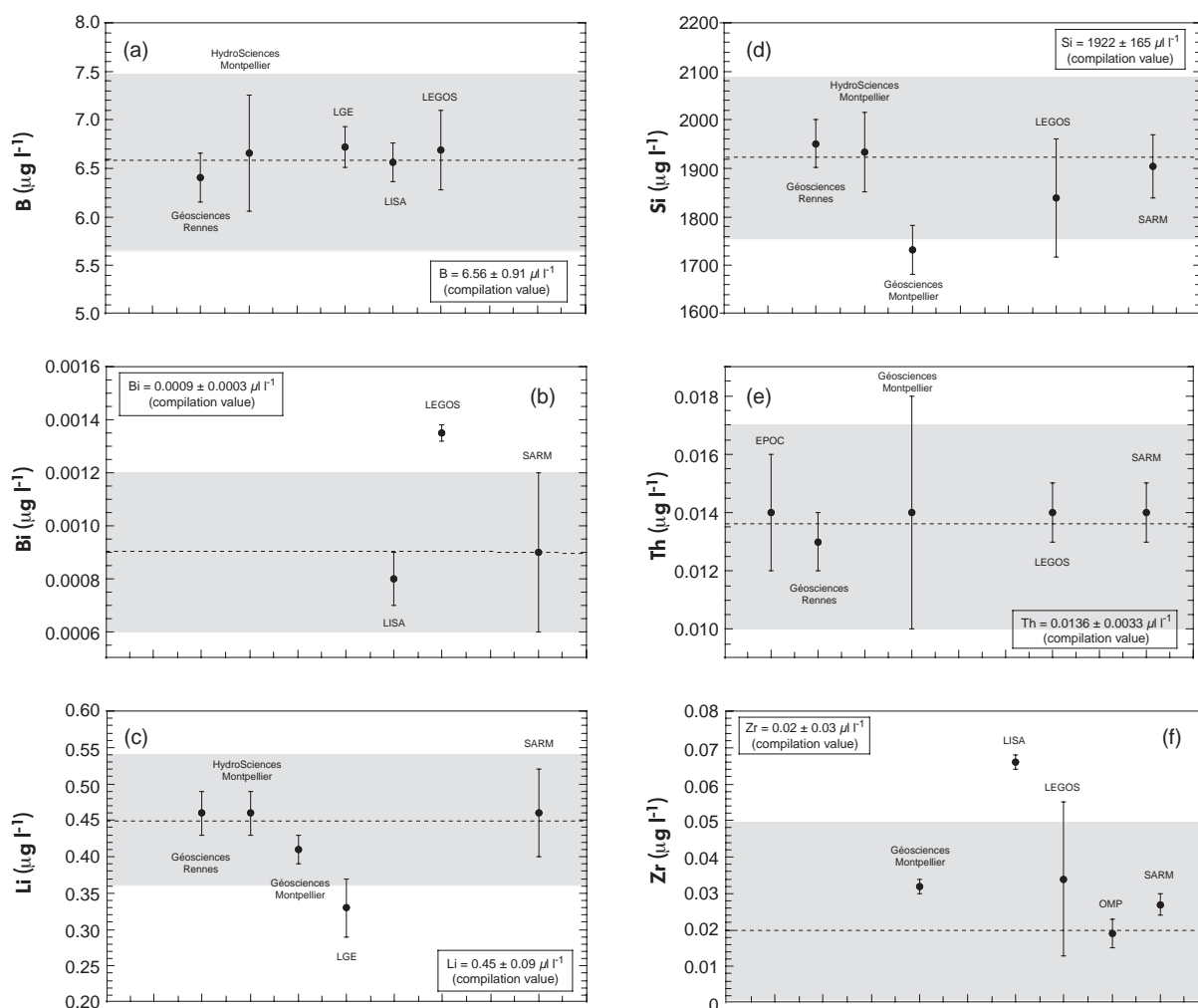


Figure 3. Average concentrations of (a) B, (b) Bi, (c) Li, (d) Si, (e) Th and (f) Zr in the river water reference material SLRS-5 determined by each participating laboratory. The compilation value for each is displayed in the respective legends. The shaded area represents the expanded uncertainty of the compiled value.

value for Si given by Geosciences Montpellier is most probably explained by a calibration bias (Figure 3d).

Eleven other trace elements were determined only by one (Ag, Nb, P, Re, Sn) or two (Ga, Ge, Rh, S, Sc, W) laboratories (in italics and normal type in Table 5, respectively). Except for S, W and Rh, results for these elements were not identical between laboratories even considering uncertainties. More dispersed values with high uncertainties were observed for Ga, Ge and Sc. The slightly dispersed results observed for Ga and Ge could have been resulted from uncorrected isobaric interferences from sulfide, argide and chloride species (May and Wiedmeyer 1998). In the case of Sc, LISA and Geosciences Montpellier found values of 0.008 and $0.037 \mu\text{g l}^{-1}$, respectively. Silicon species are usually involved in Sc concentration overestimation. It therefore

seems likely that results from medium-resolution analysis performed by the LISA are more accurate than the others.

Mercury is often studied in environmental cycles and is increasingly easy to determine with new analytical methods. Even if the provider does not note any sampling/storage precaution for Hg, the SARM attempted to determine Hg using a Hg analyser (DMA-80 from Milestone) from four different provider bottles; Hg is unstable in low molarity HNO_3 and Hg concentrations varied from 1 to $0 \mu\text{g l}^{-1}$ as a function of the date of bottle opening. The longer the bottle was opened, the smaller the amount of mercury was present. Hg^0 degassing and adsorption onto bottle walls from water might induce decreasing concentrations (Leopold *et al.* 2010). Therefore, Hg is unstable and cannot be determined under the present conditions of storage for SLRS-5.

Sr isotopic ratio: Strontium isotope measurements provided an average value of 0.711011 (Table 5) ranging between 0.710960 and 0.711075, each individual measurement having an uncertainty less than 10 ppm. Such a value is consistent with the mixture of various lithologies represented in the river basin. Note that to the authors' knowledge, no Sr isotopic measurements on SLRS-4 are available, limiting the potential for comparison. However, the SLRS-5 Sr content is two times higher than that reported for SLRS-4, indicating slight variations in the contribution of various lithologies. Thus, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value reported here could be different from that of SLRS-4.

SLRS-5 versus SLRS-4: SLRS-4 certified concentrations are also reported in Appendix A, as well as data from Yeghicheyan *et al.* (2001) in Appendices B and C for comparison purposes. As far as certified values are concerned, the two batches were found to be different: Al, As, Be, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, V and Zn were lower in SLRS-5 than in the SLRS-4 batch. While V differed only by 1%, Cd was a factor of two lower in SLRS-5. On the other hand, Ba, Ca, Co, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Sb, Sr and U were found to have higher concentrations in SLRS-5. For Cu, the difference reached 861%, suggesting contamination during sampling rather than solid charge variations in the reference water. REE concentrations were depleted by about 30% for LREEs and 12% for HREEs in SLRS-5 relative to SLRS-4 (Appendix B). Moreover, the REE concentration comparison of both Heimburger *et al.* (2013) and this study with the SLRS-4 compilation data (Yeghicheyan *et al.* 2001) showed the same trend (Figure 2b). However, Sm concentrations showed the largest variation (33.2 ng l⁻¹ instead of 57.4 ng l⁻¹), whereas HREEs were rather similar. Such a difference may be explained by the inclusion of some uncorrected values in the compilation of the SLRS-4 paper (Yeghicheyan *et al.* 2001).

For other elements (Appendix C), variations between batches were more obvious: Ag, Cs, Li, P, Rb, Th, Tl, Y and Zr were lower, while B, Ga, Ge, Si, Ti and W were higher than in SLRS-4. These variable proportions directly depend on sampling and lithological contributions.

Conclusions

We report a compilation of concentrations for certified and uncertified elements in the natural river water certified reference material SLRS-5 (NRC-CNRC) from 2 years of routine analysis in ten different French laboratories. The reported results show coherent values for REE concentrations,

with relative expanded uncertainties ranging from 6% to 31%. Strontium isotopic ratios were also determined.

Seventeen elements (B, Bi, Cs, Ga, Ge, Li, Rb, Rh, S, Sc, Si, Th, Ti, Tl, W, Y and Zr) determined by at least two laboratories yielded compiled values having relative expanded uncertainties ranging from 8% to 241%. Five more trace element (Ag, Nb, P, Re and Sn) concentrations were reported, but with a more restricted number of results.

Acknowledgements

This study was supported by CNRS funds and the 'Isotracer' network. It is dedicated to Jean Carignan, SARM director from 1995 to 2011. We would like to thank P-Y. Martin (SARM) who performed mercury analyses and Laurie Reisberg for initial corrections. Special thanks are due to the three anonymous reviewers for their constructive comments.

References

- Aries S., Valladon M., Polvé M. and Dupré B. (2000)**
A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 24, 19–31.
- Bayon G., Birot D., Bollinger C. and Barat J.A. (2010)**
Multi-element determination of trace elements in natural water reference materials by ICP-SFMS after Tm addition and iron co-precipitation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35, 145–153.
- Birke M., Reinman C., Demetriades A., Rauch U., Lorenz H., Harazim B. and Glatte W. (2010)**
Determination of major and trace elements in European bottled mineral water – Analytical methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 107, 217–226.
- Carignan J., Hild P., Mevelle G., Morel J. and Yeghicheyan D. (2001)**
Routine analysis of trace elements in geological samples using flow-injection and low-pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, ANG and GH. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 187–198.
- Date A.R. and Gray A.L. (1989)**
Applications of inductively coupled plasma-mass spectrometry. Blackie (New York), 254pp.
- Feinberg M. (1996)**
La validation des méthodes d'analyse: une approche chimométrique de l'assurance qualité au laboratoire. Masson (Paris), 397pp.

references

Heimburger A., Tharaud M., Monna F., Losno R., Desboeufs K. and Bon Nguyen E. (2013)

SLRS-5 elemental concentrations of thirty-three uncertified elements deduced from SLRS-5/SLRS-4 ratios. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 77–85.

ISO 13528 (2005)

Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. International Organization for Standardization (Geneva), 66pp.

Lawrence M.G., Greig A., Collerson K.D. and Kamber B.S. (2006)

Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS. *Applied Geochemistry*, 21, 839–848.

Leopold K., Foulkes M. and Worsfold P. (2010)

Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters – A review. *Analytica Chimica Acta*, 663, 127–138.

May T.W. and Wiedmeyer R.H. (1998)

A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 19, 150–155.

Miller J.C. and Miller J.N. (1993)

Statistics for analytical chemistry (3rd edition). Ellis Horwood PTR Prentice Hall (New York), 233pp.

NF/ISO 21748 (2010)

Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. International Organization for Standardization (Geneva), 32pp.

NF/ISO 5725-2 (2002)

Application of statistics – Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and repro-

ducibility of a standard measurement method. International Organization for Standardization (Geneva), 44pp.

Pin C., Briot D., Bassin C. and Poitrasson F. (1994)

Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 298, 209–217.

Prichard F.E., Crosby N.T., Day J.A., Hardcastle W.A., Holcombe D.G., Treble R.D. and Newman E.J. (1995)

Quality in the analytical chemistry laboratory. Analytical chemistry by open learning. Wiley (Chichester), 307pp.

Tanner S.C., Baranov V.I. and Bandura D.R. (2002)

Reaction cells and collision cells for ICP-MS: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 1361–1452.

Taylor S.R. and McLennan S.M. (1985)

The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell Scientific (Oxford), 460pp.

Tosiani T., Loubet M., Viers J., Valladon M., Tapia J., Marrero S., Yanes C., Ramirez A. and Dupré B. (2004)

Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): Evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. *Chemical Geology*, 3, 305–334.

Yeghicheyan, D., Carignan J., Valladon M., Bouhnik Le Coz M., F. Le Comec, Castrec-Rouelle M., Robert M., Aquilina L., Aubry E., Churlaud C., Dia A., Deberdt S., Dupré B., Freyrier R., Gruau G., Hénin O., De Kersabiec A.-M., Macé J., Marin L., Morin N., Petitjean P. and Serrat E. (2001)

A compilation of silicon and thirty-one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC-CNRC). *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25, 465–474.

Appendix A. Compilation means ($\mu\text{g l}^{-1}$), repeatability σ_r , reproducibility σ_R , expanded uncertainty ($U = 2 \cdot \sigma_R$), relative expanded uncertainty (rU) and E_n score calculated for certified elements in the river water certified reference material SLRS-5, as well as certified values and expanded uncertainty in the SLRS-5 and SLRS-4 batches

Element	Certified values			Compilation							E _n score		Certified values SLRS-4				
	$\mu\text{g l}^{-1}$	U	rU (%)	p	n	Average	Repeatability (σ_r)	r σ_r (%)	Reproducibility (σ_R)	r σ_R (%)	U	rU (%)	E _n	Compatibility	$\mu\text{g l}^{-1}$	U	rU (%)
Al	49.5	5	10.1	8	304	48.7	2.9	6	4.0	8	7.9	16	0.07	Yes	54	4	7.4
As	0.413	0.039	9.4	7	205	0.388	0.040	10	0.045	12	0.090	23	0.21	Yes	0.68	0.06	8.8
Ba	14	0.5	3.6	9	330	14.2	0.6	4	0.7	5	1.4	10	0.09	Yes	12.2	0.6	4.9
Be	0.005	—	—	1	35	0.0046	0.0008	17	—	—	—	—	—	—	0.007	0.002	28.6
Ca	10500	400	3.8	6	231	10320	57.6	6	593	6	1185	11	0.13	Yes	6200	200	3.2
Cd	0.006	0.001	23.3	5	199	0.007	0.001	18	0.002	28	0.004	55	0.13	Yes	0.012	0.002	16.7
Co	0.05	—	—	8	265	0.056	0.004	8	0.005	9	0.011	19	0.56	—	0.033	0.006	18.2
Cr	0.208	0.023	11.1	9	341	0.217	0.018	8	0.020	9	0.041	19	0.15	Yes	0.33	0.02	6.1
Cu	17.4	1.3	7.5	9	365	17.5	0.9	5	1.3	7	2.6	15	0.02	Yes	1.81	0.08	4.4
Fe	91.2	5.8	6.4	9	279	91.4	5.5	6	6.4	7	12.7	14	0.01	Yes	103	5	4.9
K	839	36	4.3	5	214	859	67	8	71	8	142	17	0.12	Yes	680	20	2.9
Mg	2540	160	6.3	7	243	2518	146	6	148	6	297	12	0.05	Yes	1600	100	6.3
Mn	4.33	0.18	4.2	9	341	4.2	0.2	6	0.3	6	0.5	13	0.22	Yes	3.37	0.18	5.3
Mo	0.27	0.04	14.8	7	283	0.22	0.02	9	0.02	11	0.05	22	0.53	Yes	0.21	0.02	9.5
Na	5380	100	1.9	5	128	5461	510	9	508	11	1016	19	0.08	Yes	2400	200	8.3
Ni	0.476	0.064	13.4	8	229	0.477	0.056	12	0.068	9	0.135	28	0.01	Yes	0.67	0.08	11.9
Pb	0.081	0.006	7.4	9	277	0.083	0.010	12	0.012	14	0.025	30	0.07	Yes	0.086	0.007	8.1
Sb	0.3	—	—	8	326	0.32	0.03	10	0.03	15	0.07	22	0.23	Yes	0.23	0.04	17.4
Sr	53.6	1.3	2.4	8	262	53.8	2.2	4	2.8	11	5.7	11	0.04	Yes	26.3	3.2	12.2
U	0.093	0.006	6.5	9	283	0.093	0.004	5	0.008	5	0.015	16	0.01	Yes	0.050	0.003	6.0
V	0.317	0.033	10.4	9	344	0.338	0.016	5	0.023	8	0.045	13	0.26	Yes	0.32	0.03	9.4
Zn	0.845	0.1	11.2	8	288	0.993	0.145	15	0.173	7	0.347	35	0.37	Yes	0.93	0.10	10.8

p, number of laboratories; n, number of results; —, no measurement available.

Appendix B.

Published data, average concentration values (ng l⁻¹), standard deviation (s), relative standard deviation (RSD) from each laboratory, compilation mean with expanded uncertainty (U) and relative expanded uncertainty (rU) of REEs in the river water certified reference materials SLRS-5 and SLRS-4

	Compilation					Heimburger <i>et al.</i> (2012)		SLRS-4 Yeghicheyan <i>et al.</i> (2001)	
	p	n	Average	U	rU (%)	Average	2s	Average	s
La	8	303	207.2	12.8	6	196.0	11.0	287.0	8.0
Ce	8	306	252.3	59.7	24	236.0	16.0	360.0	12.0
Pr	9	244	49.1	7.2	15	46.9	2.5	69.3	1.8
Nd	9	323	192.1	46.4	24	185.0	20.0	269.0	14.0
Sm	8	213	33.7	4.4	13	32.4	3.3	57.4	2.8
Eu	6	172	6.1	1.1	18	5.6	1.4	8.0	0.6
Gd	6	170	26.7	4.4	16	24.9	3.0	34.2	2.0
Tb	7	196	3.4	0.6	18	3.2	0.6	4.3	0.4
Dy	7	206	19.1	2.0	10	18.2	2.5	24.2	1.6
Ho	7	206	3.7	0.4	12	3.6	0.5	4.7	0.3
Er	7	207	10.9	1.2	11	10.5	1.0	13.4	0.6
Tm	7	205	1.5	0.5	31	1.3	0.3	1.7	0.2
Yb	7	207	10.1	1.6	16	9.3	0.7	12.0	0.4
Lu	7	192	1.7	0.4	23	1.5	0.2	1.9	0.1

p, number of laboratories; n, number of results; –, no measurement available.

Appendix C.

Published data, proposed mean concentration values (µg l⁻¹), number of measurements, number of participants, standard deviation (s), relative standard deviation (RSD) from each laboratory, compilation mean with expanded uncertainty U and relative expanded uncertainty rU of uncertified elements in the river water certified reference materials SLRS-5 and SLRS-4

	Compilation					Heimburger <i>et al.</i> (2012)		SLRS-4 Yeghicheyan <i>et al.</i> (2001)	
	p	n	Average	U	rU (%)	Average	2s	Average	s
Ag	1	10	<i>0.0098</i>	<i>0.0008</i>	8			0.035	0.005
B	5	138	6.56	0.91	14	7.46	0.58	5.95	0.22
Bi	3	48	0.0009	0.0003	38	0.00086	0.00016		
Cs	3	76	0.0049	0.0019	39	0.0057	0.0013	0.0090	0.0010
Ga	2	59	0.02	0.01	67	0.015	0.001	0.0119	0.0004
Ge	2	34	0.015	0.014	93	0.0063	0.0038	0.010	0.003
Li	5	133	0.45	0.09	20	0.50	0.13	0.54	0.07
Nb	1	5	<i>0.0036</i>	<i>0.0016</i>	44	0.0038	0.0006		
P	1	8	<i>8.19</i>	<i>3.40</i>	42	13.1	2.2	9.13	0.78
Rb	7	284	1.24	0.37	30	1.23	0.08	1.53	0.05
Rh	2	37	0.0009	0.0015	161				
Re	1	35	<i>0.066</i>	<i>0.012</i>	18				
S	2	39	2368	244	10				
Sc	2	19	0.017	0.041	241	0.0087	0.0015		
Si	5	129	1922	165	9	1881	99	1864	48
Sn	1	10	<i>0.0050</i>	<i>0.0004</i>	8	0.0057	0.0005		
Th	5	148	0.0136	0.0033	24	0.011	0.004	0.018	0.003
Ti	5	181	1.86	0.34	18	2.28	0.05	1.46	0.08
Tl	4	99	0.0039	0.0024	62	0.0042	0.0007	0.0076	0.0006
W	2	35	0.014	0.018	125			0.013	0.001
Y	5	142	0.112	0.009	8	0.120	0.010	0.146	0.008
Zr	5	158	0.02	0.03	113			0.120	0.015
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	1	3	<i>0.711011</i>	<i>0.000059</i>	–	–	–	–	–

Elements determined by at least three laboratories are shown in bold, by two laboratories in normal typeface and by one laboratory in italic typeface. n, number of results; p, number of laboratories.

Annexe 8. RARE EARTH ELEMENTS AND ND ISOTOPES TRACING WATER MASS MIXING AND PARTICLE-SEAWATER INTERACTIONS IN THE SE ATLANTIC

Garcia-Solsona E, Jeandel C, **Labatut M**, Lacan F, Vance D and Chavagnac V, Rare Earth Elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 125, 351-372, 2014

Résumé :

Les distributions des éléments Terre Rares (REEs) dissous et particulaires ainsi que la composition isotopique du néodyme (ϵNd) dans l'eau de mer sont étudiées dans des échantillons prélevés lors de la campagne IPY-GEOTRACES BONUS GoodHope (BGH) dans le secteur Atlantique Sud-Est de l'océan Austral (36°S - 13°E to 57°S - 0° , Février – Mars 2008). C'est aux abords du continent Sud-Africain, dans la région subtropicale, que les concentrations de REEs particulaires sont les plus importantes, et que les spectres de REE normalisés par rapport au PASS sont les plus plats. Ces résultats témoignent clairement de l'origine lithogénique des particules en suspension.

L'oxydation active du cérium sur les particules en suspension est mise en évidence par un effet miroir des anomalies de cérium entre les phases dissoutes et particulaires. Le néodyme dissous dans les eaux de surface permet de tracer l'influence du matériel sédimentaire ancien apporté par le courant des Aiguilles au large du Cap. Le Nd libéré par dissolution du matériel lithogénique correspondrait à une remobilisation of 154×10^6 tonnes de sédiment par an, soit 5% du sédiment total qui se dépose annuellement au Sud Est des côtes africaines. Concernant, les stations localisées en Océan Ouvert, les REEs dissous et particulaires présentent des anomalies négatives de cérium, suggérant que les particules ont acquis une signature marine. L'augmentation des concentrations de REEs avec la profondeur, et les fortes corrélations entre REEs dissous et la silice, suggèrent que le retrait dans les eaux de surface, et la reminéralisation profonde des REEs est partiellement relié au cycle biogéochimique de la silice, lequel implique de la silice d'origine biogénique (diatomées). Combinées aux carbonates marins, ces phases authigènes pourraient expliquer les spectres de REEs observés dans les particules en suspension, excepté pour le La. Nous suggérons que l'anomalie positive de La dans les deux phases est liée au cycle du baryum océanique et à la dissolution partielle des cristaux de barytine, en particulier dans la zone du front polaire.

La composition ϵNd se comporte de façon conservative dans les eaux intermédiaires et profondes, alors que les processus d'apports de Nd affectent son signal isotopique dans les eaux de surface des subtropiques et dans les eaux de fond de la Gyre de Weddell. La composition de l'AAIW des eaux indiennes et atlantiques diffère ($\epsilon\text{Nd} = -9.3 \pm 0.3$ and $\epsilon\text{Nd} = -8.0 \pm 0.5$, respectivement). Des signatures homogènes caractérisent les eaux circumpolaires (ϵNd from -8.2 to -8.4 pour la CDW). Un modèle de mélange binaire a été utilisé afin d'estimer la contribution avec laquelle la NADW alimente les latitudes australes.



Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic

E. Garcia-Solsona^{a,*}, C. Jeandel^a, M. Labatut^a, F. Lacan^a, D. Vance^{b,1},
V. Chavagnac^c, C. Pradoux^a

^a LEGOS (CNRS/CNES/IRD/Université de Toulouse), Observatoire Midi-Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

^b Bristol Isotope Group, Department of Earth Sciences, University of Bristol, Wills Memorial Building, Bristol BS8 1RJ, UK

^c GET (CNRS/IUPS/IRD/CNES), 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

Received 2 January 2013; accepted in revised form 3 October 2013; Available online 30 October 2013

Abstract

Distributions of dissolved and particulate rare earth elements (REEs) and seawater neodymium isotopic composition (ϵ_{Nd}) were established in samples from the BONUS GoodHope (BGH) IPY-GEOTRACES cruise in the SE Atlantic sector of the Southern Ocean (36°S–13°E to 57°S–0°, Feb.–Mar. 2008). Close to the South African continent in the subtropical domain, particulate REEs show the highest concentrations and flat PAAS-normalized patterns, clearly tracing their lithogenic origin. Active cerium oxidation onto suspended particles is evidenced by the mirror-image relationship of the cerium anomaly between dissolved and particulate phases. Unradiogenic dissolved neodymium in surface waters ($\epsilon_{\text{Nd}} = -17.1$) traces the influence of old sedimentary material brought by the Agulhas current and rings to the Cape Basin area. A mass balance calculation suggests that the release of Nd from dissolution of lithogenic material corresponds to a remobilization of 154×10^6 T of sediment per year, i.e., 5% of the total sediment delivered to the southeast African coast annually. At open ocean stations, both dissolved and particulate REEs present negative cerium anomalies, indicating that particles have acquired a marine signature. The increasing REE concentrations with depth, and the strong linear correlations of dissolved REE with silica, indicate that surface removal and deep re-mineralisation of REEs are partially related to the biogeochemical cycle of silicate, which involves biogenic silica (diatoms). Combined with marine carbonates, these authigenic phases could explain the observed REE patterns in suspended particles, except for La. We suggest that the positive La anomalies in both phases are linked to the oceanic barium cycle and the partial dissolution of barite crystals, especially in the Polar Frontal Zone.

The ϵ_{Nd} composition behaves conservatively in intermediate and deep waters, while input processes affect the isotopic signal of subtropical surface waters and Weddell Gyre bottom waters. An Indian Ocean and an Atlantic variety of AAIW have been isotopically differentiated ($\epsilon_{\text{Nd}} = -9.3 \pm 0.3$ and $\epsilon_{\text{Nd}} = -8.0 \pm 0.5$, respectively). Homogeneous signatures characterize circumpolar waters (ϵ_{Nd} from -8.2 to -8.4 for CDW). A binary mixing model has been used to assess the contribution of undiluted NADW reaching southern latitudes.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

In the ocean, rare earth elements (REE) and isotopic compositions of neodymium (Nd) are key parameters in understanding dissolved/particulate interactions and characterizing water masses. Although the REE are a chemically coherent set of elements, several processes (e.g. adsorption, re-mineralisation, scavenging, etc.) may cause

* Corresponding author. Address: Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 08193, Spain. Tel.: +34 93 5868284; fax: +34 93 5812155.

E-mail addresses: ester.garcia@legos.obs-mip.fr, esther.garcia@uab.cat (E. Garcia-Solsona).

¹ Now at the Institute for Geochemistry and Petrology, Department of Earth Sciences, ETH Zürich, Switzerland.

fractionations within this group, which are revealed by shale-normalized REE patterns. A typical open-ocean shale-normalized REE pattern displays a heavy REE (HREE: from Eu to Lu) enrichment relative to the light REE (LREE: from La to Sm) that has commonly been attributed to preferential LREE scavenging by marine particles (Elderfield, 1988; Byrne and Kim, 1990; McLennan, 1994), though it was also recently attributed to dissolution of HREE-enriched diatom opal (Akagi et al., 2011). In addition, dissolved cerium (Ce^{3+}) is typically depleted relative to its neighboring REEs, revealing the low solubility of the oxidized form of this element (Ce^{4+} ; Elderfield, 1988; Byrne and Kim, 1990; Moffett, 1990; Bertram and Elderfield, 1993; Sholkovitz et al., 1994; German et al., 1995; Tachikawa et al., 1999b). The particulate REE may be split into lithogenic and authigenic fractions, depending on their origin. The lithogenic fraction corresponds to particulate matter produced by the mechanical erosion of continental/oceanic crust. In contrast, the authigenic fraction is formed by in situ processes in the water column, either biologically driven or not. This fraction may include materials like calcium carbonate, opal, organic matter and Fe/Mn oxy-hydroxide coatings (Sholkovitz et al., 1994; Tachikawa et al., 1999b). In some instances, specific characteristics of the lithogenic REE source enable us to determine the lithogenic element origin in the ocean (Sholkovitz et al., 1999; Chavagnac et al., 2007, 2008).

Among the REE, Nd is being studied to a greater extent because its isotopic composition, given as ϵ_{Nd} ($\epsilon_{\text{Nd}} = \left(\left(\frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}}{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}}{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}} - 1 \right) * 10,000$, where CHUR stands for the Chondritic Uniform Reservoir and represents a present-day average Earth value: $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512638$; Jacobsen and Wasserburg, 1980), is an ideal tool as a tracer of sources and processes. Water masses acquire their characteristic Nd isotopic signature from external inputs, which may occur via chemical (weathering) and mechanical (erosion) from the continents, particle–seawater interactions and possible hydrothermal influences (Piepgras et al., 1979; Goldstein and O’Nions, 1981; Frank, 2002; Frank et al., 2002; Tachikawa et al., 2003; Goldstein and Hemming, 2003; Lacan and Jeandel, 2005a; Chavagnac et al., 2006; Jeandel et al., 2013). Subsequently, seawater ϵ_{Nd} is modified by mixing of distinct water masses or by geochemical processes at the continental margin (Lacan and Jeandel, 2005a). Nd has an oceanic residence time between 360 and 1500 years (Tachikawa et al., 1999a; Siddall et al., 2008; Arsouze et al., 2009), long enough for it to be transported within the global thermohaline circulation without complete homogenization. The Nd isotopic composition of open seawater is thus used to trace the origin, pathways and mixing of water masses (e.g., Piepgras and Wasserburg, 1983; Goldstein and Jacobsen, 1987; Spivack and Wasserburg, 1988; Jeandel, 1993; Tachikawa et al., 2004; Lacan and Jeandel, 2004; Carter et al., 2012). Close to the continents, isotopic Nd becomes an ideal tracer to constrain land to ocean fluxes (Jeandel et al., 2011a) though the source and type of lithogenic-derived Nd inputs need to be further evaluated.

In the north Atlantic, a significant number of studies have identified the water mass signatures (e.g., North Atlantic Deep Water (NADW) with ϵ_{Nd} of -13.5 ± 0.5 ; Piepgras and Wasserburg, 1987; Lacan and Jeandel, 2005b) and Nd concentration gradients through the water column (Piepgras and Wasserburg, 1983; Spivack and Wasserburg, 1988; Copard et al., 2011). On the other hand, little is known about the Nd isotopic composition of these water masses after advection to the south Atlantic (Lacan et al., 2012). The acquisition of the Nd isotopic composition of each water mass entering and leaving the South Atlantic should be addressed in order to better understand the complex hydrological patterns of water mass mixing from the Atlantic, Pacific and Indian oceans within the global circulation framework. Moreover, the Southern Ocean acts as a major pathway for the bottom and deep waters of the main oceans. It is considered a key province for understanding the role of biogeochemical cycling on global climate change (Nozaki and Alibo, 2003). To date, the three studies reporting dissolved REE and/or ϵ_{Nd} profiles in the southeast Atlantic sector of the Southern Ocean are those of German et al. (1995; one profile of REE concentrations at $39^{\circ}0.5'S$ $0^{\circ}59.2'E$), Stichel et al. (2012a,b; 5 profiles of ϵ_{Nd} and dissolved REE in uppermost waters, respectively, from $42.3^{\circ}S$ $9^{\circ}E$ to $59^{\circ}S$ 0°) and Jeandel (1993; one profile of ϵ_{Nd} and Nd concentrations at $30^{\circ}S$ $1.42^{\circ}W$). None of them provide particulate-derived REE concentrations, and they have scarcely discussed dissolved REE loads.

Here, we present dissolved and particulate REE concentrations and dissolved ϵ_{Nd} for five depth profiles along the Bonus GoodHope (BGH) transect (GEOTRACES, IPY) southwards from the southwest margin of South Africa. The main objectives were to better understand exchanges, ventilation and water-mass pathways as well as biogeochemical cycles in the southeast Atlantic Ocean. A closer investigation of stations near the African continent is targeted at inferring potential boundary-related mechanisms affecting the neodymium and REE budgets in the region. Potential fractionation processes linked to particle-water interplay are also discussed.

2. HYDROLOGICAL SETTING

The specific oceanographic structure determined from the Bonus GoodHope expedition (2008) has already been described (Chever et al., 2010; Arhan et al., 2011; Bown et al., 2011) so we only briefly summarize the main features here. The five depth profiles (S1–S5 stations) are shown in Fig. 1. Three main hydrological and circulation regimes characterize the studied area: the Subtropical domain (Station S1), the Antarctic Circumpolar Current (ACC; S2 to S4) and the Weddell Sea Gyre (S5). The subtropical domain is bounded to the south by the subtropical front (STF), which was located around $41^{\circ}S$ – $42^{\circ}S$, north of S2. The ACC domain, incorporating the Subantarctic Front (SAF; $\sim 45^{\circ}S$) and the Polar Front (PF; $\sim 50^{\circ}S$), is bounded to the south by the southern ACC boundary (Sby). From the Sby to the Antarctic continent, water circulation is dominated by the cyclonic Weddell Gyre (WG).

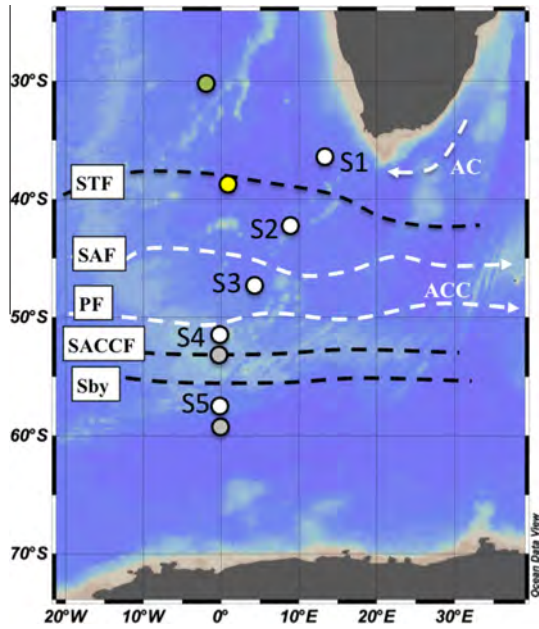


Fig. 1. Sampled stations for REEs and Nd IC during BGH: S1 to S5 (white circles). The different fronts intercepted are indicated: Southern Tropical Front (STF), Sub-Antarctic Front (SAF), Polar Front (PF), Southern Antarctic Circumpolar Current Front (SACCF) and the Southern Boundary (Sby). ACC stands for Antarctic Circumpolar Current and AC designates the Agulhas Current. Stations from nearby studies are also indicated: Jeandel, 1993 (green circle), German et al., 1995 (yellow circle) and Stichel et al., 2012a (grey circles).

The subtropical regime is influenced from 0 down to ~800 m by surface and intermediate waters of Indian Ocean origin ($\theta \geq 10^\circ\text{C}$, $S \geq 34.5$), conveyed south of

Africa by the Agulhas Current and detached eddies (Gladyshchev et al., 2008). At intermediate depths (~300–900 m), Antarctic Intermediate Water (AAIW) originates from cooled surface waters of the ACC that are subsequently subducted northward at the PF (Fig. 2). Two varieties of AAIW have been recognized so far (Gordon et al., 1992): one originating from the Indian ocean (i-AAIW) close to the African continent ($S > 34.3$; S1) and the second one formed in the Atlantic Ocean (a-AAIW; $S < 34.3$; S2–S4). The low oxygen content water mass, found below AAIW, is Upper Circumpolar Deep Water (UCDW; ranging from 500 to 2000 m depth), which shallows southwards. Below UCDW, the eastward flowing (and southward drifting) NADW is detected by its salinity maximum at the 2000–3000 m depth range and two branches have also been identified (Fig. 2). North of the Agulhas Ridge, higher salinity figures indicate advection by an eastern boundary current (Jeandel, 1993; Arhan et al., 2003), hereafter referred to as E-NADW (S1 and S2 stations). Away from subtropical influence, NADW is basically impacted by the main (western) component of NADW (i.e., W-NADW; S3–S4 stations), which is incorporated into the ACC after flowing southward along the Argentine-Brazilian margin (Stramma and England, 1999). The other water mass encountered at southern ACC latitudes is high salinity Lower Circumpolar Deep Water (LCDW). Cold and fresher Antarctic Bottom Water (AABW) is also recognized, occupying the water column from LCDW/NADW depths down to the sea floor (Fig. 2). In the Weddell Sea Gyre domain (S5), deep oxygenated waters ($\text{O}_2 > 240 \mu\text{mol/kg}$; Stichel et al., 2012a) appear to be influenced by a westward flow of recently ventilated AABW coming from the Amery Basin along the Antarctic continental slope (Meredith et al., 2000) or even from further away, such as west of Prydz Bay (Meijers et al., 2010).

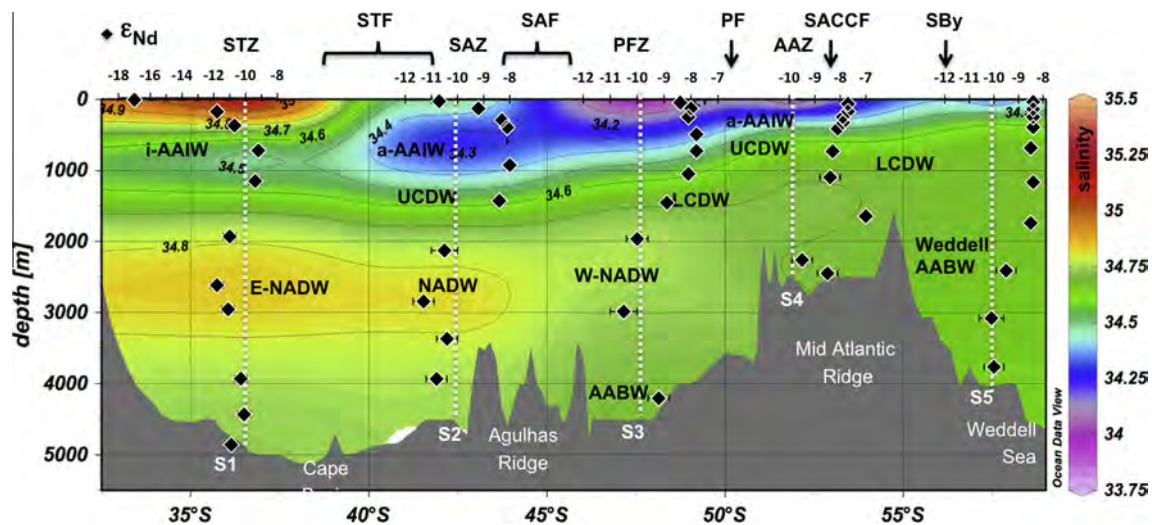


Fig. 2. Salinity distribution at depth for the sampled stations illustrated latitudinally. The isotopic composition of neodymium is depicted and the exact location of each profile is marked with a white dashed line centered at an epsilon value of -10 to ease reading. Water masses are also indicated (refer to the text for nomenclature).

3. MATERIAL AND METHODS

3.1. Sampling

The Bonus GoodHope oceanographic cruise (08/02 till 17/03 2008) was conducted on board the Research Vessel *Marion-Dufresne II*, from 34°S18°E to ~51°S00°W and from 51°S to 57°S along the Greenwich meridian (Fig. 1). It took place during the late austral summer, when biological activity is high and ice cover is reduced. Seawater samples were collected using Niskin bottles equipped with Teflon coated strings and mounted on a rosette frame with a CTD sensor. The latitudinal salinity section of the track is depicted in Fig. 2.

3.2. Analytical procedures

3.2.1. Seawater ϵ_{Nd}

For Nd isotope analyses, dissolved REEs from 10 L of filtered seawater (Nuclepore, 90 mm, 0.4 μ m) were pre-concentrated on board using the ferric hydroxide co-precipitation technique as described in Piepgras et al. (1979). The precipitate was then recovered on filters (Supor, 90 mm, 0.4 μ m), which were kept in petri dishes and stored in the dark. Previous tests carried out in our laboratory gave Nd recoveries higher than 90% (Tachikawa, 1997). Back in the laboratory, the filters were submerged in 40 ml of 6 M HCl for 24 h in 300 ml PTFE beakers, enabling the dissolution of precipitate. The filters were then rinsed with deionized water before being discarded. After evaporation, the residue was dissolved in 0.5 ml 7 M HNO₃ and loaded on an anion-exchange column (AG1-X8 resin, 200–400 mesh) to separate the REE fraction from major elements (protocol modified from Jeandel et al., 2011b). This allowed us to recover the thorium fraction from the same samples (ongoing analyses). The REE fraction was then loaded on a cationic column (0.3 cm in diameter, 15 cm in height) packed with Dowex AG50WX8 resin (100–200 mesh) for the separation of the REE from the remaining cations (Ca, Sr, Ba, Mg). The REE were then eluted with 7 ml of 4 M HCl, which were dried and dissolved again in 0.2 ml 0.2 M HCl for the final purification of Nd. This last step is based on a reversed phase chromatography (Ln-Spec resin, anionic exchange; Pin and Zaldugui, 1997).

Measurements of Nd isotopic compositions were carried out on either a Finnigan MAT 261 thermal ionization mass spectrometer (TIMS) located in Toulouse; dynamic mode and Nd measured as metal) and/or a Neptune Multi-collector Inductively-Coupled Mass Spectrometer (MC-ICPMS) located in Bristol). Using two machines was necessary to accommodate the Nd concentration of the sample being analyzed for its Nd isotopic composition, meaning that the minimum Nd amount to be precisely analyzed by the TIMS is 10 ng, while Bristol MC-ICPMS allows precise and accurate measurements down to 3 ng of Nd. As part of the recent GEOTRACES inter-calibration (van de Flierdt et al., 2012), the Bristol and Toulouse teams measured ϵ_{Nd} values comparable within 0.3 ϵ_{Nd} units on the same surface and deep seawater samples, validating the present data set.

The ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratios were normalized to ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219 to correct for instrumental-induced mass discrimination. In addition, a secondary correction was applied to the MC-ICPMS measurements using correlations between ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd-normalised ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (Vance and Thirlwall, 2002) and normalization to ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd = 1.141876. An international standard (La Jolla, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.511858; Lugmair et al., 1983) was analyzed at every measurement session to monitor instrument drift. TIMS measurements of 10 ng La Jolla ($n = 5$) within 4 sessions gave 0.511856 ± 0.000022 (2σ), which translates to an external precision of 0.4 ϵ_{Nd} units. 20 ng La Jolla standards analyzed by MC-ICPMS ($n = 17$) yielded an average value of 0.511846 ± 0.000007 (2σ), while 4 ng runs ($n = 7$) gave 0.511842 ± 0.000013 (2σ), i.e., an external precision of 0.1 to 0.2 ϵ_{Nd} units. The MC-ICPMS analyses were adjusted to the La Jolla value to take into account the average bias of 0.000014. Although seven pairs of replicate samples gave reproducibility within 0.1 ϵ_{Nd} units, the quoted uncertainties in isotopic values given here reflect the external precision of the above standards, except in those cases where the measurement statistics provide a worse precision. Typical procedural blanks (MC-ICPMS and TIMS) represented <1% of the Nd signal from the most depleted sample, and no correction was applied.

3.2.2. Seawater REE concentrations

Seawater samples for REE concentrations were filtered (Nuclepore, 90 mm, 0.4 μ m), collected in pre-cleaned 0.5 L Polypropylene bottles and acidified with twice-distilled 10 M HCl to pH 2. Back in the home laboratory, the samples were spiked with commercial ¹⁵⁰Nd (97.84%) and ¹⁷²Yb (94.9%) and 0.65 mL of a Fe solution (3.7 g L⁻¹) was added. After equilibration, the pH was increased to 7–8 with ultrapur NH₄OH to promote the REE co-precipitation with iron hydroxides. After several centrifugations, the bulk of the supernatant was discarded while the precipitate was carefully rinsed with twice-distilled water. The recovered REE-Fe(OH)₃ was fully dissolved in 3 ml of twice-distilled 1 M HCl. After evaporation on a hot plate at 90 °C, the residue was dissolved in 1 ml 6 M HCl and loaded on an anion exchange column (AG1x8 resin, 100–200 mesh) to isolate the REE fraction from Fe (Lacan and Jeandel, 2001).

The Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers (ICP-MS) used for the REE concentration analyses were either an Agilent 7500 CE or a high resolution Element-XR (using a cooled Peltier chamber for the former and an Aridus desolvation introduction system for the latter). All REEs were determined by the external standard method, whereas Nd and Yb were additionally determined by isotopic dilution, following Lacan and Jeandel (2001). The values obtained for Nd and Yb concentrations by both methods enable us to determine the analytical recovery (88–96% and 83–94% for Nd and Yb, respectively). Efficiencies of the chemical protocol for the other REE are calculated by linear interpolation with respect to their masses. Instrumental drift during the measurement session is monitored using an In/Re internal standard method.

Replicate measurements (1 replicate for the Agilent and 4 replicates for the Element-XR) resulted in reproducible concentrations within 1–5% for all the REE with the exception of Ce (1–12%). Procedural blank values ranged from 5–13% for Ce and 0.1–2% for all the other REEs for the Agilent and 4–7% for Ce and 0.1–1% for all the other REEs for the HR-Element. Sample to background signal ratios ranged from 50 to 10000. Oxide and hydroxide interferences were accurately subtracted. For the Agilent measurements, these corrections ranged from 0% to 5% for all the REEs except for Eu, which was affected by barium oxide interferences of up to 30%. The REE analysis performed with the HR-Element-Aridus desolvation system were only impacted by 0% to 1% interferences for all the REE. Accuracy was assessed by comparison of measurements of the SLRS5 reference material (riverine water, NRC Canada, not certified for REE) with a compilation of analyses performed by 10 French laboratories (Yeghicheyan et al., 2013). The resulting accuracies averaged 5% for the LREE and 7% for Yb. Moreover, our dissolved REE measurements at LEGOS have been inter-calibrated on real seawater samples within the GEOTRACES program, providing external reproducibilities from 3% to 11%, in the range of the best currently possible reproducibility of 9% (van de Flierdt et al., 2012).

3.2.3. REE concentrations in suspended particles

Seawater samples (20 L) for the particulate-derived REE concentrations were filtered through 0.4 μm pore size Nuclepore or Supor (S5) membranes (90 mm, PTFE filter holders) within 4 h of sampling. In the clean laboratory, filters were placed in 300 ml PFA vials and leached in two steps following a protocol adapted from Tachikawa et al. (1997). A volume of 15 ml of 6 M HCl and 2.5 ml of 15 M HNO₃ were first added and the vial placed on a hot plate for 90 min at 130 °C. After a 45 min cooling at room temperature, 0.5 ml of 23 M HF was added. The closed vial was placed again on the hot plate for an additional 45 min at 130 °C. When at ambient temperature, the filter was taken out of the beaker and the solution evaporated in a smaller vial on a hot plate at 90 °C. When the residue was orange in color (possibly rich in organic matter) 0.8 ml of Aqua regia was added. In some instances, tiny pieces of Supor filters remained in the leached solution thus requiring additional treatment to completely dissolve them. In these cases, we used an ultrasonic bath for 30 min followed by a 160 °C heating step (30 min) and a final centrifugation (5 min at 10000 rpm). The dissolution procedure should ensure that all particulate matter, whether silicate or authigenic, is dissolved. Prior to ICP-MS analysis, the residue was re-dissolved in 3 ml 0.32 M HNO₃. Particulate REE and ²³²Th concentrations were determined with an Agilent 7500 CE ICP-MS using In/Re as an internal standard. Total procedural blanks, including filter leaching, turned out to be 4 pg on average for the HREE, Sm and Pr; 30 pg for La, 53 pg for Ce, 25 pg for Nd. Duplicate samples gave a reproducibility ranging from 6 to 11%. Eu was below detection limit and is therefore not reported. For the ²³²Th measurements, blanks averaged 8 pg and duplicates provided a reproducibility of 3–15%.

4. RESULTS

4.1. Dissolved REE concentrations

Dissolved REE concentrations for all the stations are reported in Table 1. Except for Ce, low REE concentrations are found at the surface and tend to increase overall with depth (Fig. 3; Table 1). These surface-depleted and deep-enriched REE profiles are consistent with scavenging of trivalent rare earths in surface waters and subsequent release at depth due to dissolution of their carriers (De Baar et al., 1985). The overall REE increase with depth is quasi linear for light (LREE: from La to Nd; Fig. 3) and middle (MREE: from Sm to Ho) REE north of the Polar Front (S1–S3 stations), while convex (nutrient-like) curves are shown by HREE (e.g. Yb, Fig. 3) for the same stations and for all REE south of the PF (S4–S5 stations; Fig. 3). The ratios of REE concentration in the deepest versus the shallowest samples vary from 1.3 (S5) to more than 4 (S2), revealing a strong dissolved REE enrichment at depth. However, some top (S1, 29 m depth) and bottom (S3, 4300 m depth) samples break these trends, suggesting additional sources and/or removal processes taking place at these water depths (Fig. 3).

Cerium concentration profiles show different behavior compared to other dissolved REE. North of the Polar Front, Ce concentrations decrease from the surface (2.5 to 5.8 pmol kg⁻¹) to a minimum value of 1.3–2.1 pmol kg⁻¹ at around 500 m depth, from where they increase until 1000–1500 m and remain rather constant down to the seafloor, apart from bottom waters at S1 and S3. South of the Polar Front, values show less variation throughout the water column.

In order to visualize elemental fractionation relative to the continental source and remove the even–odd variation in their natural abundances, REE concentrations are typically normalized to those in shales. Most of the literature uses either Post Archean Australian Shale (“PAAS”, McLennan, 1989) or a composite of North American, European and Russian shales (“Av. Shale”; De Baar et al., 1985). More recently, Rudnick and Gao (2003) have also provided an estimate of the upper continental crust composition (“Crust”). Major features, such as HREE enrichments and significant cerium depletions relative to its neighbors, are similar in the three normalization cases (see Appendix A). Regardless of the normalization, another peculiarity is that La, Gd and Lu seem to be higher than their respective neighbors. We will use the composition of PAAS for normalization since “Av. Shale” yields clearly noisier patterns (see Appendix A) and “Crust”-normalization would hamper direct comparison with earlier studies. The difference among PAAS-normalized REE patterns with depth within a given station tends to diminish southwards until the patterns become almost identical in S5 (Fig. 4).

The “anomaly” of a given REE corresponds to the deviation of its normalized concentration with respect to its theoretical normalized concentration as obtained by interpolation between elements on either side. Before comparing calculated anomalies between different published studies, one should thoroughly check that normalization

Table 1
Dissolved REE concentrations, calculated anomalies and (Nd/Yb)_n ratios.

Depth (m)	La (pmol kg ⁻¹)	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ce/Ce*	La/La*	Gd/Gd*	Lu/Lu*	(Nd/Yb) _n
S1																			
36.50°S, 13.10°E, 4923 m bottom depth																			
29	19.02	5.80	3.30	14.97	2.92	0.96	3.75	0.50	4.19	1.02	3.43	0.44	2.66	0.42	0.25	2.26	1.13	1.16	0.39
198	12.55	2.42	2.16	9.31	1.84	0.55	2.68	0.42	3.37	0.90	2.99	0.44	2.55	0.40	0.15	1.89	1.09	1.08	0.25
396	15.59	1.29	2.06	8.79	1.71	0.52	3.16	0.42	3.94	1.03	3.55	0.49	3.04	0.51	0.08	2.41	1.17	1.15	0.20
752	16.57	3.05	2.43	11.09	2.07	0.54	3.27	0.52	4.23	1.19	4.35	0.66	4.41	0.79	0.18	2.75	1.09	1.13	0.17
1188	21.36	3.99	2.90	13.17	2.41	0.64	3.96	0.62	4.99	1.45	5.32	0.81	5.55	1.04	0.19	2.89	1.12	1.17	0.16
1975	24.56	4.39	3.48	15.68	2.86	0.74	4.56	1.40	5.80	1.60	5.78	0.87	6.04	1.10	0.17	2.69	1.11	1.14	0.18
2663	28.96	3.94	4.19	18.88	3.41	0.84	5.15	0.80	6.28	1.71	6.07	0.90	6.16	1.10	0.13	2.66	1.12	1.14	0.21
3004	31.44	3.83	4.69	20.46	3.77	0.91	5.47	0.82	6.56	1.75	6.11	0.95	6.27	1.13	0.11	2.27	1.12	1.14	0.23
3981	44.71	4.77	7.23	31.11	5.71	1.40	7.77	1.17	8.79	2.26	7.65	1.17	7.91	1.40	0.09	2.00	1.14	1.11	0.27
4908	45.79	11.65	7.58	32.65	6.02	1.45	7.84	1.17	8.89	2.30	7.80	1.17	8.15	1.42	0.20	1.96	1.12	1.09	0.28
S2																			
42.47°S, 08.93°E, 4070 m bottom depth																			
20	11.04	3.84	1.61	7.28	1.37	0.36	2.18	0.36	2.85	0.82	2.90	0.40	2.35	0.39	0.33	2.65	1.09	1.21	0.22
124	15.24	9.24	2.43	10.48	1.99	0.48	2.83	0.49	3.99	1.12	3.88	0.55	3.44	0.56	0.49	2.04	1.00	1.12	0.21
292	13.61	3.51	1.92	8.85	1.71	0.46	2.69	0.44	3.57	1.02	3.69	0.54	3.39	0.59	0.26	2.99	1.07	1.17	0.18
398	14.28	2.51	2.02	9.38	1.82	0.49	2.83	0.48	3.89	1.09	3.99	0.61	3.93	0.69	0.18	3.08	1.04	1.13	0.17
595	16.00	2.09	2.17	9.87	1.85	0.50	3.00	0.51	4.10	1.17	4.36	0.66	4.44	0.79	0.13	2.90	1.05	1.12	0.15
940	18.88	2.61	2.39	10.88	2.03	0.56	3.32	0.56	4.52	1.32	4.84	0.74	5.09	0.93	0.15	3.19	1.06	1.14	0.15
1453	22.95	3.36	2.88	12.83	2.40	0.66	3.88	0.62	5.17	1.48	5.41	0.82	5.72	1.04	0.16	2.91	1.07	1.14	0.16
2905	33.21	5.47	4.63	20.16	3.63	0.94	5.46	0.83	6.60	1.79	6.26	0.97	6.50	1.16	0.16	2.41	1.13	1.12	0.22
3444	36.03	4.24	5.40	23.95	4.40	1.12	6.25	0.95	7.30	1.93	6.81	1.03	7.01	1.26	0.11	2.39	1.13	1.13	0.24
4021	46.03	5.20	7.39	32.22	5.89	1.43	7.99	1.18	9.03	2.30	7.86	1.19	8.07	1.42	0.09	2.10	1.14	1.11	0.28
S3																			
47.55°S, 04.37°E, 4480 m bottom depth																			
40	11.66	2.41	1.43	6.60	1.20	0.35	2.22	0.38	3.22	1.00	3.71	0.56	3.60	0.63	0.24	3.49	1.04	1.14	0.13
122	13.60	2.86	1.85	8.60	1.57	0.43	2.69	0.44	3.76	1.09	4.04	0.62	4.08	0.72	0.23	3.27	1.05	1.13	0.15
248	15.79	2.51	2.02	9.09	1.70	0.47	2.85	0.48	3.86	1.14	4.20	0.64	4.27	0.77	0.17	2.98	1.07	1.14	0.15
495	18.08	2.07	2.22	10.18	1.92	0.53	3.22	0.54	4.37	1.27	4.70	0.73	4.94	0.89	0.13	3.36	1.07	1.13	0.14
736	20.71	2.54	2.48	11.30	2.11	0.59	3.51	0.58	4.72	1.38	5.13	0.78	5.48	1.00	0.14	3.34	1.07	1.13	0.14
1068	22.44	2.88	2.70	12.26	2.28	0.63	3.80	0.62	5.07	1.45	5.44	0.83	5.91	1.09	0.15	3.27	1.08	1.13	0.14
1483	25.58	3.39	3.19	14.50	2.71	0.73	4.33	0.70	5.65	1.60	5.83	0.89	6.27	1.13	0.15	3.20	1.09	1.12	0.16
2004	28.58	3.20	3.68	16.43	3.05	0.82	4.79	0.79	6.00	1.67	5.98	0.90	6.35	1.15	0.12	2.86	1.11	1.12	0.18
3048	36.80	3.61	5.18	23.16	4.14	1.01	6.27	0.93	7.43	2.00	7.01	1.05	7.30	1.33	0.10	2.64	1.14	1.14	0.22
4300	25.39	2.31	3.65	16.40	2.92	0.73	4.58	0.70	5.63	1.57	5.62	0.86	5.74	1.04	0.09	2.63	1.13	1.15	0.20
S4																			
51.85°S, 00.00°E, 2570 m bottom depth																			
59	17.23	2.36	2.34	11.25	2.07	0.59	3.77	0.58	4.87	1.43	5.15	0.81	5.17	0.94	0.16	3.86	1.13	1.17	0.15
167	20.31	2.63	2.59	12.21	2.21	0.56	3.76	0.60	4.94	1.41	5.17	0.81	5.47	0.98	0.15	3.72	1.10	1.11	0.15
247	24.87	3.28	3.00	13.37	2.46	0.68	3.99	0.65	5.19	1.51	5.54	0.85	5.98	1.07	0.15	3.04	1.09	1.10	0.16
329	26.55	3.29	3.23	14.54	2.73	0.73	4.31	0.71	5.50	1.58	5.73	0.89	6.27	1.14	0.14	3.16	1.10	1.12	0.16
415	26.805	3.20	3.24	14.755	2.72	0.74	4.42	0.74	5.71	1.64	5.93	0.92	6.50	1.175	0.14	3.28	1.10	1.11	0.16
741	28.35	3.14	3.53	15.87	2.94	0.80	4.69	0.76	5.96	1.68	6.01	0.93	6.56	1.18	0.12	3.04	1.11	1.11	0.17
1117	31.34	3.26	4.19	18.99	3.45	0.82	5.49	0.83	6.75	1.86	6.69	1.01	7.05	1.29	0.11	2.94	1.13	1.14	0.19
1680	37.80	4.17	4.98	22.07	4.01	1.05	5.91	0.94	7.14	1.94	6.83	1.04	7.31	1.32	0.11	2.72	1.12	1.12	0.21
2305	39.30	3.51	5.30	23.72	4.48	1.15	6.46	1.02	7.75	2.08	7.20	1.11	7.92	1.42	0.09	2.75	1.12	1.10	0.21
2499	40.17	3.62	5.39	23.86	4.38	1.13	6.32	1.02	7.57	2.02	7.07	1.08	7.53	1.38	0.09	2.67	1.12	1.14	0.22
S5																			
57.55°S, 00.03°W, 3932 m bottom depth																			
30	30.73	3.65	4.05	18.15	3.29	0.87	4.97	0.80	6.14	1.69	5.97	0.89	6.04	1.07	0.12	2.84	1.11	1.13	0.21
134	31.83	3.86	4.11	18.07	3.31	0.86	5.02	0.83	6.18	1.73	6.12	0.92	6.44	1.14	0.13	2.69	1.12	1.10	0.19
247	35.06	3.81	4.56	20.19	3.65	0.96	5.49	0.88	6.61	1.83	6.47	0.99	6.92	1.25	0.11	2.76	1.13	1.12	0.20
394	37.29	3.82	4.90	21.58	4.05	1.05	5.94	0.95	7.11	1.94	6.73	1.04	7.33	1.31	0.10	2.68	1.13	1.10	0.20
692	39.80	3.85	5.36	23.08	4.30	1.12	6.17	1.00	7.40	1.99	6.97	1.07	7.54	1.37	0.09	2.42	1.12	1.12	0.21
1185	40.98	4.28	5.66	24.56	4.55	1.15	6.42	1.03	7.62	2.00	6.98	1.08	7.43	1.34	0.10	2.42	1.12	1.12	0.23
1776	41.62	4.25	5.76	25.21	4.69	1.18	6.59	1.03	7.63	2.04	7.11	1.08	7.55	1.35	0.10	2.48	1.14	1.11	0.23
2463	42.32	6.48	6.06	26.36	4.80	1.18	6.67	1.07	7.85	2.06	7.17	1.10	7.57	1.35	0.14	2.34	1.12	1.11	0.24
3145	39.61	4.47	5.93	26.10	4.75	1.12	6.80	1.02	7.93	2.09	7.31	1.10	7.72	1.40	0.10	2.34	1.14	1.13	0.23
3848	39.83	5.61	6.03	26.03	4.75	1.09	6.81	1.02	7.86	2.10	7.28	1.11	7.72	1.39	0.12	2.17	1.15	1.12	0.23

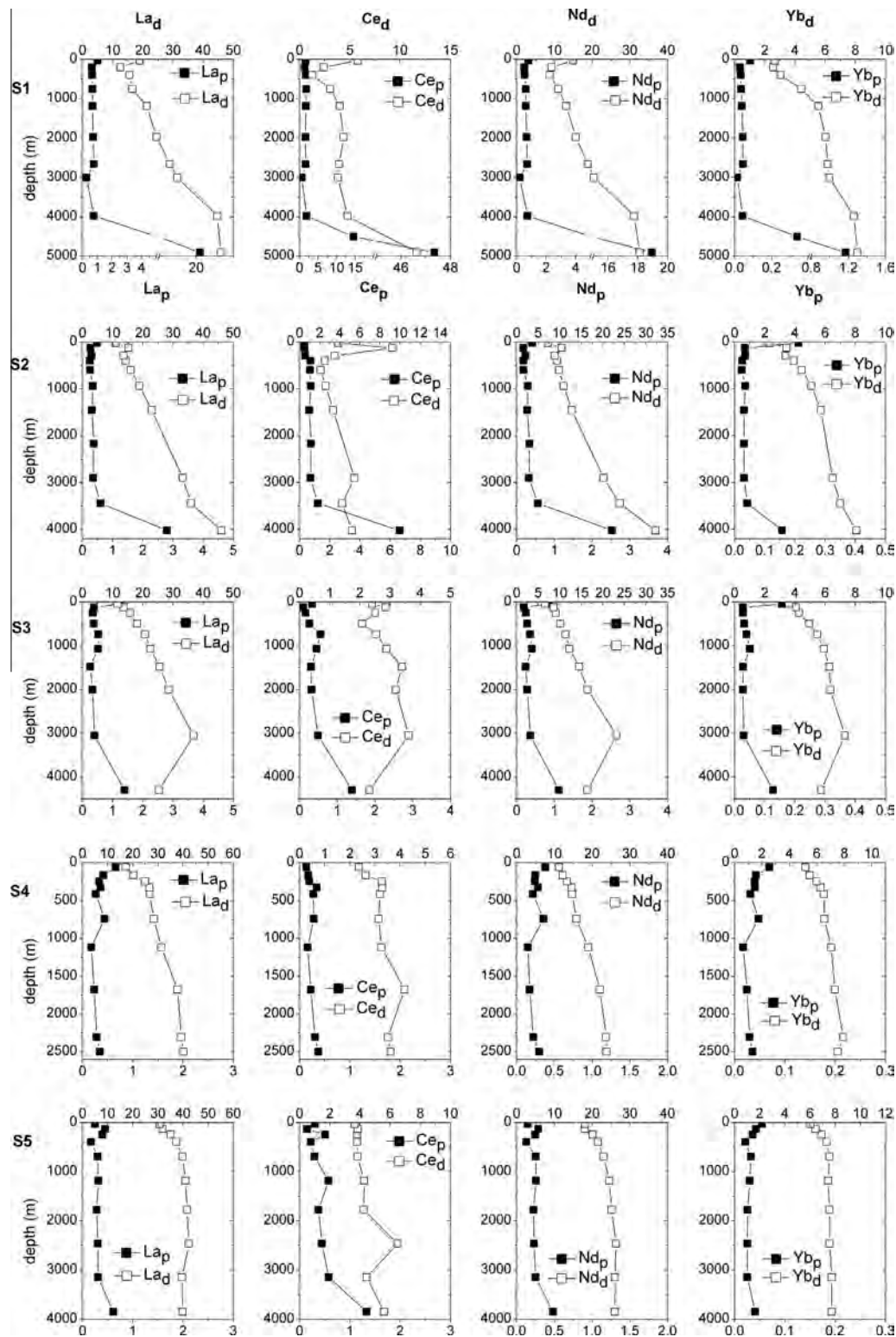


Fig. 3. Profiles of dissolved (upper axis) and particulate (lower axis) REE concentrations for La, Ce, Nd and Yb. Note there is an axis break for particulate REE in S1. Except for Ce, low REE concentrations are found at the surface and tend to increase overall with depth, in a quasi-linear trend for LREE and in a more convex way for HREE. Top S1 and bottom S3 break these trends (see text for discussion).

and mathematical formulation of background values (REE_n^*) have been performed following the same criteria.

Given that La contents are anomalously high relative to other LREE, cerium anomalies (Ce/Ce^*) have been

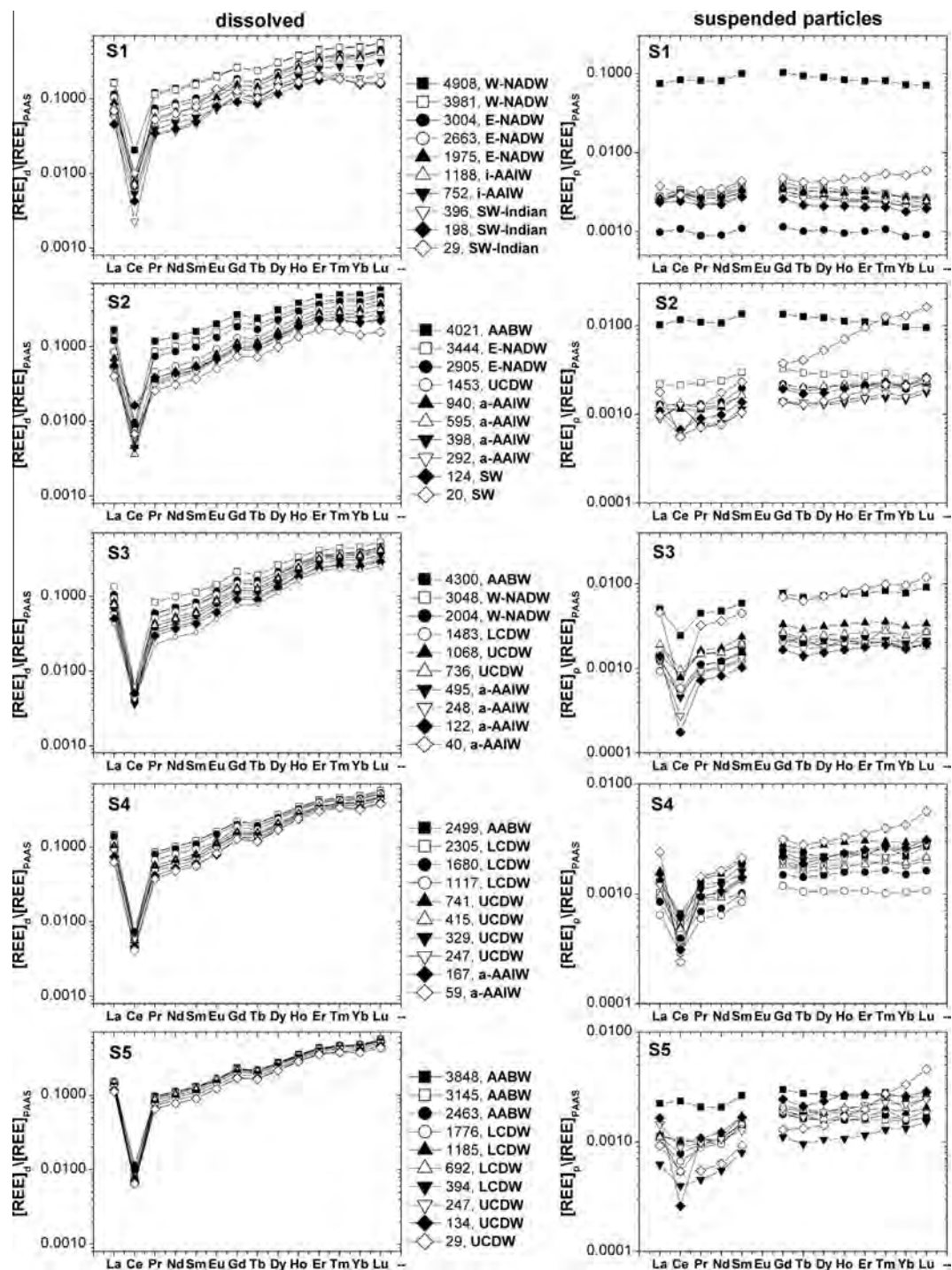


Fig. 4. Logarithmic PAAS-normalized REE patterns for dissolved (left) and particulate (right) REE. The different symbols indicate the sampled depths, with the corresponding water masses. LREE depletion relative to HREE and pronounced negative Ce anomalies are observed in all dissolved patterns. As for particulate REE, flat patterns are obtained at all depths in S1, indicative of a lithogenic origin, while more seawater-like patterns characterize the ACC stations (S3 to S5).

calculated following Eq. (1) below (Bolhar et al., 2004), which uses normalized concentrations of Pr and Nd to extrapolate the background cerium (Ce^*). Anomalies for Gd (Gd/Gd^*) have been determined by interpolation between Sm and Dy, thus avoiding the use of Eu (below detec-

tion limit in suspended particles) and potentially anomalous Tb (Eq. 2 below; Bau et al., 1996). Finally, Lu (Lu/Lu^*) and La (La/La^*) anomalies have been established by linear extrapolation as expressed in Eqs. (3) and (4) below (Friend et al., 2008). The complete data set is detailed in Table 1.

Table 2

Particulate REE concentrations, calculated anomalies and (Nd/Yb)_n ratios. REE and ²³²Th concentrations in the upper continental crust (Cnt.crust; data from Rudnick and Gao, 2003) are given in ppm.

	Depth (m)	REE concentrations (pmol kg ⁻¹)												²³² Th	Ce/ Ce*	La/ La*	Gd/ Gd*	Lu/ Lu*	(Nd/ Yb) _n	
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb							Lu
S1	29	1.03	1.65	0.204	0.812	0.161	0.139	0.021	0.123	0.028	0.084	0.013	0.084	0.015	0.069	0.95	1.31	1.09	1.13	0.67
	198	0.65	1.38	0.137	0.520	0.101	0.077	0.011	0.060	0.013	0.035	0.005	0.029	0.005	0.094	1.12	1.10	1.08	1.17	1.24
	396	0.65	1.68	0.143	0.542	0.105	0.087	0.013	0.074	0.014	0.040	0.006	0.033	0.005	0.119	1.32	1.08	1.08	1.09	1.13
	752	0.68	1.80	0.163	0.629	0.115	0.096	0.014	0.076	0.014	0.044	0.005	0.035	0.005	0.115	1.26	1.02	1.13	1.11	1.26
	1188	0.68	1.74	0.164	0.631	0.111	0.098	0.014	0.080	0.016	0.043	0.006	0.038	0.006	0.115	1.20	1.01	1.14	1.04	1.14
	1975	0.72	1.60	0.173	0.668	0.126	0.109	0.016	0.094	0.018	0.054	0.007	0.044	0.007	0.137	1.05	1.00	1.10	1.06	1.05
	2663	0.77	1.65	0.184	0.710	0.132	0.113	0.016	0.093	0.019	0.053	0.007	0.045	0.007	0.143	1.02	1.02	1.13	1.03	1.08
	3004	0.27	0.61	0.056	0.212	0.041	0.034	0.005	0.030	0.006	0.017	0.003	0.014	0.002	0.073	1.23	1.14	1.06	1.14	1.04
	3981	0.77	1.91	0.195	0.737	0.148	0.126	0.017	0.104	0.020	0.056	0.007	0.044	0.006	0.116	1.09	0.92	1.12	1.06	1.17
	4505	5.81	14.6	1.408	5.221	1.032	0.850	0.130	0.741	0.146	0.394	0.055	0.337	0.051	1.215	1.13	0.92	1.07	1.05	1.07
4908	20.6	47.4	5.127	18.95	3.688	3.036	0.456	2.569	0.502	1.367	0.194	1.172	0.179	8.197	1.01	0.89	1.08	1.05	1.12	
S2	20	0.49	0.32	0.077	0.410	0.085	0.111	0.020	0.152	0.043	0.163	0.030	0.212	0.041	0.012	0.78	8.68	0.99	1.10	0.13
	124	0.27	0.33	0.045	0.179	0.039	0.041	0.006	0.040	0.010	0.031	0.005	0.034	0.006	0.018	0.88	1.58	1.13	1.14	0.36
	292	0.30	0.38	0.056	0.231	0.051	0.057	0.008	0.050	0.012	0.036	0.006	0.035	0.007	0.018	0.82	1.49	1.23	1.19	0.45
	398	0.24	0.73	0.044	0.184	0.038	0.041	0.007	0.038	0.009	0.026	0.004	0.026	0.005	0.020	2.08	1.67	1.19	1.22	0.50
	595	0.25	0.69	0.047	0.188	0.042	0.041	0.006	0.037	0.008	0.025	0.004	0.024	0.004	0.024	1.72	1.38	1.13	1.21	0.55
	940	0.34	0.75	0.074	0.298	0.060	0.064	0.010	0.059	0.013	0.038	0.005	0.035	0.006	0.047	1.22	1.27	1.16	1.12	0.59
	1453	0.32	0.65	0.070	0.281	0.060	0.062	0.009	0.058	0.013	0.036	0.005	0.031	0.006	0.042	1.09	1.17	1.14	1.23	0.62
	2172	0.38	0.77	0.086	0.339	0.063	0.070	0.010	0.059	0.013	0.035	0.005	0.032	0.005	0.057	1.03	1.10	1.25	1.02	0.74
	2905	0.35	0.72	0.081	0.322	0.072	0.065	0.010	0.058	0.013	0.035	0.006	0.031	0.006	0.054	1.04	1.12	1.11	1.25	0.71
	3444	0.60	1.21	0.143	0.563	0.110	0.098	0.014	0.082	0.017	0.046	0.007	0.042	0.006	0.105	0.99	1.07	1.14	1.02	0.93
4021	2.80	6.63	0.682	2.525	0.500	0.399	0.062	0.354	0.067	0.188	0.026	0.157	0.024	0.533	1.06	0.91	1.04	1.06	1.11	
S3	40	1.24	0.33	0.202	0.850	0.165	0.209	0.031	0.206	0.049	0.152	0.024	0.157	0.030	0.019	0.21	1.87	1.21	1.20	0.38
	122	0.38	0.10	0.046	0.193	0.038	0.049	0.007	0.044	0.010	0.030	0.005	0.028	0.005	0.003	0.28	2.59	1.29	1.19	0.49
	248	0.34	0.16	0.059	0.248	0.049	0.059	0.008	0.052	0.012	0.034	0.005	0.027	0.005	0.013	0.34	1.79	1.27	1.28	0.63
	495	0.37	0.26	0.069	0.282	0.059	0.068	0.010	0.060	0.013	0.039	0.005	0.032	0.005	0.016	0.47	1.54	1.24	1.16	0.60
	736	0.52	0.56	0.092	0.358	0.071	0.078	0.011	0.071	0.015	0.045	0.007	0.040	0.007	0.023	0.69	1.39	1.20	1.14	0.63
	1068	0.51	0.45	0.102	0.409	0.087	0.097	0.014	0.090	0.020	0.059	0.009	0.051	0.008	0.026	0.52	1.35	1.20	1.14	0.56
	1483	0.26	0.31	0.057	0.240	0.046	0.063	0.011	0.050	0.013	0.033	0.007	0.029	0.007	0.020	0.68	1.36	1.42	1.63	0.58
	2004	0.34	0.32	0.070	0.284	0.055	0.062	0.010	0.054	0.012	0.033	0.005	0.028	0.005	0.025	0.54	1.30	1.25	1.21	0.71
	3048	0.40	0.49	0.093	0.366	0.070	0.073	0.010	0.065	0.012	0.035	0.005	0.030	0.005	0.048	0.61	1.08	1.20	1.04	0.84
	4300	1.39	1.39	0.281	1.119	0.217	0.230	0.034	0.208	0.045	0.131	0.020	0.127	0.023	0.115	0.58	1.30	1.18	1.16	0.61
S4	59	0.66	0.14	0.090	0.381	0.078	0.092	0.014	0.086	0.020	0.059	0.009	0.069	0.014	0.006	0.19	2.29	1.22	1.21	0.38
	167	0.42	0.18	0.059	0.248	0.052	0.065	0.009	0.060	0.014	0.043	0.006	0.043	0.008	0.007	0.38	2.15	1.24	1.16	0.40
	247	0.33	0.19	0.059	0.242	0.050	0.059	0.009	0.057	0.013	0.040	0.005	0.040	0.007	0.001	0.39	1.53	1.20	1.13	0.42
	329	0.36	0.34	0.069	0.282	0.059	0.069	0.010	0.063	0.014	0.041	0.006	0.041	0.007	0.015	0.61	1.48	1.25	1.13	0.48
	415	0.26	0.27	0.053	0.216	0.036	0.054	0.008	0.047	0.011	0.031	0.005	0.031	0.005	0.014	0.62	1.37	1.39	1.09	0.48
	741	0.44	0.28	0.085	0.356	0.073	0.083	0.012	0.080	0.018	0.052	0.007	0.048	0.007	0.013	0.42	1.54	1.18	1.04	0.52
	1117	0.18	0.16	0.037	0.151	0.031	0.035	0.005	0.030	0.006	0.018	0.002	0.017	0.003	0.017	0.52	1.27	1.24	1.05	0.62
	1680	0.23	0.22	0.043	0.173	0.037	0.044	0.007	0.042	0.009	0.027	0.004	0.025	0.004	0.022	0.61	1.42	1.20	1.10	0.49
	2305	0.28	0.30	0.057	0.223	0.050	0.055	0.008	0.052	0.011	0.032	0.005	0.030	0.005	0.040	0.61	1.23	1.18	1.12	0.52
	2499	0.35	0.37	0.076	0.300	0.067	0.073	0.011	0.063	0.014	0.038	0.006	0.036	0.007	0.045	0.58	1.19	1.23	1.23	0.58
S5	30	0.25	0.31	0.034	0.573	0.034	0.038	0.006	0.041	0.010	0.034	0.007	0.054	0.011	0.011	1.17	2.45	1.10	1.14	0.19
	134	0.45	0.15	0.068	0.386	0.062	0.072	0.010	0.068	0.016	0.046	0.006	0.042	0.007	0.007	0.27	2.04	1.21	1.12	0.47
	247	0.40	0.51	0.061	0.272	0.047	0.059	0.008	0.053	0.012	0.036	0.005	0.036	0.006	0.016	1.01	1.82	1.28	1.09	0.48
	394	0.17	0.22	0.028	0.154	0.029	0.033	0.005	0.030	0.006	0.019	0.003	0.022	0.004	0.012	1.10	2.33	1.21	1.08	0.41
	692	0.30	0.30	0.059	0.257	0.055	0.064	0.009	0.054	0.012	0.036	0.006	0.033	0.006	0.020	0.65	1.63	1.28	1.28	0.53
	1185	0.32	0.57	0.063	0.460	0.063	0.061	0.009	0.053	0.011	0.033	0.005	0.030	0.005	0.027	1.12	1.43	1.16	1.14	0.60
	1776	0.28	0.38	0.056	0.380	0.053	0.056	0.008	0.046	0.010	0.028	0.005	0.026	0.005	0.021	0.81	1.37	1.24	1.21	0.59
	2463	0.30	0.44	0.060	0.315	0.051	0.053	0.008	0.045	0.010	0.028	0.004	0.025	0.004	0.036	0.85	1.26	1.21	1.09	0.63
	3145	0.31	0.58	0.065	0.302	0.053	0.054	0.008	0.046	0.010	0.027	0.004	0.025	0.004	0.046	1.02	1.16	1.20	1.11	0.70
	3848	0.61	1.33	0.130	0.506	0.097	0.089	0.013	0.078	0.016	0.045	0.007	0.041	0.007	0.115	1.13	1.07	1.12	1.09	0.82
Cnt.crust	31	63	7.1	27	4.7	4	0.7	3.9	0.83	2.3	0.3	1.96	0.31	10.5						

$$\text{Ce/Ce}^* = [\text{Ce}]_n / (2 \cdot [\text{Pr}]_n - [\text{Nd}]_n) \quad (1) \quad \text{Lu/Lu}^* = 2 \cdot [\text{Lu}]_n / (3 \cdot [\text{Yb}]_n - [\text{Er}]_n) \quad (3)$$

$$\text{Gd/Gd}^* = 2 \cdot [\text{Gd}]_n / ([\text{Sm}]_n + [\text{Dy}]_n) \quad (2) \quad \text{La/La}^* = [\text{La}]_n / (3 \cdot [\text{Pr}]_n - 2 \cdot [\text{Nd}]_n) \quad (4)$$

A positive anomaly indicates an enrichment of a rare earth element relative to its neighbors and is revealed by a REE/REE* ratio greater than one. On the contrary, a negative anomaly indicates a depletion revealed by a ratio lower than one. Negative dissolved Ce anomalies are present all over the region, with station-averaged values ranging from 0.11 to 0.21 (Table 1; Fig. 4). North of the PF, they become stronger from the surface to around 500 m water depth, where the most pronounced negative anomaly is found (Ce/Ce* of 0.08). In contrast, rather constant profiles are observed south of PF (Ce/Ce* = 0.12 ± 0.02 ; Table 1). Slight positive Gd and Lu anomalies, of up to 1.17 and 1.21, respectively, are also observed over the entire water column of all stations. However, propagating the 5–7% reproducibility error on the REE concentrations yields anomaly uncertainties of ± 0.07 – 0.10 for Gd/Gd* and ± 0.10 – 0.14 for Lu/Lu*. This means that only 60–81% of all anomalies for Gd/Gd* and 8–89% for Lu/Lu* are statistically significant. Thus we interpret these anomalies cautiously until better precision in the measurements is achieved. Significant positive La anomalies were measured at all the stations and depths (Table 1). They vary from 1.89 to 3.86 (2.75 on average) and show surface or subsurface maxima. This La enrichment has been found in many waters (Masuda and Ikeuchi, 1979; De Baar et al., 1985; Elderfield, 1988; Lee and Byrne, 1993) but the responsible processes have barely been discussed in the literature. In addition, LREE is also compared to HREE using normalized Nd/Yb ratios (Table 1), which are always < 1 in the marine environment. Northern stations (S1 and S2) show a decrease in (Nd/Yb)_n ratios from surface waters (0.39 and 0.22, respectively) to ~ 1000 m water depth (Nd/Yb)_n = 0.15), from where they increase again into bottom waters (up to 0.28). Stations S3 and S4 show modestly increasing values from surface (~ 0.14) to bottom waters (~ 0.21), whereas S5 has a rather constant profile (0.22 ± 0.02).

4.2. Suspended particle REE concentrations

REE concentrations of suspended particles are given in Table 2 and presented as concentration depth profiles in Fig. 3. Particulate REE make up a small proportion of total (dissolved + suspended particles) REE, corresponding on average to 3.3 % for LREE (excluding Ce) and 1.6 % for HREE. The proportion of cerium in suspended particles is important, from 3% to 80%, and displays subsurface (250–750 m depth) and bottom maxima. Note that the REE concentration data are reported on a per-kg-of-filtered seawater basis because accurate weights of particles could not be determined. Even though true partition coefficients (K_d) cannot be calculated, concentration ratios between suspended particles and filtered seawater (here referred to as K_d') may be used to indicate the REE partitioning pattern between the two phases. Our K_d' data are in good agreement with earlier reported values for total suspended particles (Sholkovitz et al., 1994), with higher K_d' for LREE (0.025 and 0.034 at 340 m depth, respectively) when compared to HREE (0.011 and 0.013 at 340 m depth) and a conspicuous Ce peak (0.267 and 0.200 at 340 m

depth), mainly driven by cerium depletion of the dissolved pool.

North of the polar front, particulate REE show higher concentrations in the uppermost waters (~ 30 m; S1–S3) with somewhat constant concentrations observed at greater water depth. A sharp (S1, S2 and S3) or subtle (S4 and S5) increase in REE concentrations is measured in bottom waters. When normalized to PAAS, particulate REE patterns show distinct features along the BGH section. Close to the African continent, flat patterns are observed at all depths (S1, Fig. 4), together with slight positive Ce anomalies (with one exception at surface water). Moving southwards, S3–S5 stations show LREE depletion relative to HREE, with flat-to-increasing (the latter somewhat restricted to surface waters) patterns observed for the HREE series. Negative cerium anomalies also characterize all water depth at stations S3 and S4. Greater variation is observed at S5, with slight positive Ce anomalies in surface and deep waters. We observe a larger variety of PAAS-normalized REE patterns at S2, from seawater-like in the upper water column (0–300 m), in particular the shallowest level (20 m) with a log-linear increasing trend all along the REE series (from Pr to Lu), to flat ones in bottom waters.

From 92% to 100% of particulate samples display positive Gd, Lu and La anomalies, averaging 1.18, 1.14 and 1.43, respectively. As for the dissolved fraction, propagating the 8–11% reproducibility error for these REE, only Gd anomalies (from S2 to S5) and La anomalies in surface waters (30–130 m) south of the PF remain significant. The (Nd/Yb)_n ratios in particles are higher than in the dissolved phase north of the Polar Front, reaching values greater than 1 at the bottom of S2 (1.11) and all through the S1 profile (1.04–1.26), with the exception of the shallowest sample (0.67 at 30 m depth). The other stations show (Nd/Yb)_n < 1 and generally increasing patterns with depth, from 0.13 to 0.38 in surface waters to 0.58–0.93 in the bottom.

4.3. Seawater ϵ_{Nd} values

The dissolved neodymium isotopic compositions (ϵ_{Nd}), together with the basic hydrological parameters of the corresponding water mass, are presented in Table 3. The vertical profiles of ϵ_{Nd} are also shown in Fig. 2. Though the data are scarce in the southern Atlantic Ocean, good agreement is observed between our isotopic compositions and the results from another recent study in the same region (Stichel et al., 2012a). The total amplitude in measured neodymium isotopes is from ϵ_{Nd} of -7.0 to -17.1 , with a general trend of more radiogenic signatures towards more southern latitudes, i.e. going from S1 to S5. The most non-radiogenic value was measured in the uppermost sample of S1 (30 m depth), while the most radiogenic value was found in LCDW sampled at 1700 m depth at S4.

Vertical profiles reveal that the water column is stratified with respect to the Nd isotopic composition. The Indian and Atlantic varieties of AAIW (i-AAIW and a-AAIW) have distinct ϵ_{Nd} that average -9.3 ± 0.3 and -8.0 ± 0.5 , respectively (2σ). Average ϵ_{Nd} values obtained in the western Atlantic branch of NADW (W-NADW,

Table 3
The neodymium isotopic compositions (ϵ_{Nd}), together with basic hydrological parameters and the corresponding water mass.

	Depth (m)	Pot. T (°C)	Salinity	Neutral density (kg m ⁻³)	ϵ_{Nd}	Error 2 s.d.	Nd (pmol kg ⁻¹)	Water mass (equivalent)	
S1	29	19.58	35.45	25.026	-17.1	0.2	14.97	SW-Indian	
	200	12.59	35.06	26.592	-11.8	0.2	9.31	SW-Indian	
	400	9.99	34.78	26.88	-10.7	0.2	8.79	SW-Indian	
	760	5.6	34.43	27.308	-9.2	0.2	11.09	i-AAIW	
	1200	3.35	34.55	27.687	-9.4	0.4	13.17	i-AAIW	
	1999	2.52	34.81	27.983	-11.0	0.4	15.68	E-NADW	
	2701	2.11	34.84	28.062	-11.8	0.4	18.88	E-NADW	
	3049	1.88	34.83	28.088	-11.1	0.4	20.46	E-NADW	
	4049	0.89	34.75	28.189	-10.3	0.4	31.11	W-NADW	
	4564	0.72	34.73	28.206	-10.1	0.4		W-NADW	
	5000	0.57	34.72	28.221	-10.9	0.4	32.65	W-NADW	
	S2	20	12.41	34.34	26.055	-10.7	0.2	7.28	SW
		124	9.35	34.51	26.782	-9.2	0.2	10.48	SW
292		6.88	34.31	27.005	-8.3	0.2	8.85	a-AAIW	
397		5.91	34.29	27.122	-8.1	0.2	9.38	a-AAIW	
594		4.16	34.18	27.282	-7.9	0.2	9.87	a-AAIW	
940		3.03	34.31	27.516	-8.0	0.2	10.88	a-AAIW	
1454		2.63	34.58	27.795	-8.4	0.2	12.83	UCDW	
2171		2.34	34.79	27.994	-10.5	0.5		E-NADW	
2905		1.96	34.83	28.079	-11.3	0.4	20.16	E-NADW	
3444		1.42	34.79	28.136	-10.4	0.4	23.95	E-NADW	
4022		0.81	34.74	28.196	-10.8	0.4	32.22	W-NADW/AABW	
S3		40	6.48	33.72	26.569	-8.4	0.2	6.60	a-AAIW
		124	4.08	33.86	27.007	-8.0	0.2	8.60	a-AAIW
	247	3.66	34.07	27.267	-8.1	0.2	9.09	a-AAIW	
	496	2.81	34.2	27.49	-7.8	0.2	10.18	a-AAIW	
	736	2.65	34.38	27.655	-7.8	0.2	11.30	UCDW	
	1067	2.45	34.58	27.81	-8.1	0.2	12.26	UCDW	
	1483	2.34	34.72	27.936	-8.9	0.2	14.50	LCDW	
	2004	1.97	34.77	28.038	-10.0	0.4	16.43	W-NADW	
	3050	0.95	34.73	28.165	-10.5	0.5	23.16	W-NADW	
	4300	0.41	34.7	28.226	-9.2	0.42	16.40	AABW	
	S4	57	2.53	33.71	28.231	-7.7	0.2	11.25	a-AAIW
		167	0.85	34.08	27.028	-7.7	0.2	12.21	a-AAIW
		248	1.46	34.4	27.473	-7.9	0.2	13.37	UCDW
327		1.8	34.54	27.783	-7.9	0.2	14.54	UCDW	
415		1.88	34.62	27.855	-8.1	0.2	14.75	UCDW	
741		1.7	34.7	28.012	-8.3	0.2	15.87	UCDW	
1116		1.42	34.73	28.08	-8.4	0.4	18.99	LCDW	
1677		0.77	34.7	28.171	-7.0	0.2	22.07	LCDW	
2307		0.36	34.69	28.225	-9.5	0.4	23.72	LCDW	
2500		0.32	34.69	28.231	-8.5	0.4	23.86	AABW	
S5		29	0.41	34.08	28.387	-8.4	0.2	18.15	UCDW
		133	-0.71	34.35	27.558	-8.4	0.2	18.07	UCDW
		247	0.29	34.62	27.865	-8.4	0.2	20.19	UCDW
	394	0.52	34.67	28.094	-8.4	0.2	21.58	LCDW	
	692	0.42	34.68	28.153	-8.5	0.2	23.08	LCDW	
	1186	0.14	34.68	28.202	-8.4	0.2	24.56	LCDW	
	1775	-0.1	34.67	28.244	-8.5	0.2	25.21	LCDW	
	2462	-0.34	34.66	28.287	-9.5	0.4	26.36	AABW	
	3146	-0.5	34.66	28.332	-10.1	0.5	26.10	AABW	
	3849	-0.63	34.65	28.387	-10.0	0.4	26.03	AABW	

$\epsilon_{Nd} = -10.4 \pm 0.7$; 2σ) are comparable to the eastern limb (E-NADW, $\epsilon_{Nd} = -11.0 \pm 1.0$; 2σ). The W-NADW probably left the western boundary in the southern Argentine Basin whereas the E-NADW comes from the African continental slope (Arhan et al., 2003). While the ϵ_{Nd} of the detected E-NADW isotopically matches a value reported for the same water mass in the SE Atlantic (Jeandel,

1993; SAVE 217: -11.1 ± 0.4), the W-NADW branch is more radiogenic than previous measurements in the SW Atlantic (Jeandel, 1993; SAVE 302: -11.9 ± 0.6). This discrepancy probably results from W-NADW mixing with ACC waters during its eastward transport. As already noticed by Carter et al. (2012) and Stichel et al. (2012a), most Upper and Lower CDW samples are isotopically

indistinguishable from one another, with average values of -8.2 ± 0.5 (UCDW; 2σ) and -8.4 ± 1.4 (LCDW; 2σ). The overall Nd isotope composition of AABW averages -9.5 ± 0.7 , with the two deepest samples of station S5 (-10.0 and -10.1) being the least radiogenic of this water mass.

5. DISCUSSION

5.1. Marine and terrestrial contributions to particulate REE

The lithogenic and authigenic proportions of REE in suspended particles may be estimated by using the ^{232}Th concentrations in particles as a proxy of the lithogenic source (Eqs. 5 and 6; Tachikawa et al., 1997):

$$[\text{REE}]_{\text{litho.}} = \frac{[\text{REE}]_{\text{cont.crust.}}}{[^{232}\text{Th}]_{\text{cont.crust.}}} \cdot [^{232}\text{Th}]_{\text{tot.part}} \quad (5)$$

$$[\text{REE}]_{\text{auth}} = [\text{REE}]_{\text{tot.part}} - [\text{REE}]_{\text{litho.}} \quad (6)$$

where $[\text{REE}]_{\text{tot.part}}$, $[\text{REE}]_{\text{litho.}}$ and $[\text{REE}]_{\text{auth}}$ are the total, lithogenic and authigenic concentrations of REE in suspended particles ($\text{pmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ of seawater). $[\text{REE}]_{\text{cont.crust.}}$ and $[^{232}\text{Th}]_{\text{cont.crust.}}$ denote the REE and ^{232}Th concentrations in the continental crust (data from Rudnick and Gao, 2003; Table 2) and $[\text{Th}]_{\text{tot.part}}$ corresponds to the ^{232}Th concentration in suspended particles (Table 2). The basic premise of this approach relies on particulate ^{232}Th acting as a conservative tracer of the lithogenic fraction. ^{232}Th was preferred to Al given that excess Al may have a non-crustal source, associated with opal (Dymond et al., 1997). Authigenic REE proportions display maxima in surface waters, generally decreasing with depth, and are higher in the open ocean, from S2 to S5 (Fig. 5). The lithogenic REE contribution becomes significant all through the water column of S1, close to the African continent. There, particulate REE are 100% of lithogenic origin at 3000 and 5000 m water depth (Fig. 5). We observe an overall minimum value for absolute particulate REE concentrations at 3000 m depth, in the core of NADW (Fig. 3). Concerning bottom waters (5000 m), the lithogenic dominance coincides with a strong peak in absolute concentration of all particulate REE (25 times higher at 5000 m than at 4000 m). The dissolved fraction only increases for Ce, doubling its concentration between 4000 and 5000 m. This increment is in line with the decline in transmissivity from 88.7% at 4000 m (averaging $88.6 \pm 0.2\%$ from 200 to 4000 m) to 86.3% at 5000 m. Thus, the most plausible explanation is the occurrence of a nepheloid layer supplying particulate REE and dissolved (remineralised) Ce at these water depths. Further support is given by the flat PAAS-normalized particulate patterns in S1 (Fig. 4), indicating that the lithogenic fraction controls the suspended matter REE pool. This nepheloid layer likely originates from the south-western African continental slope, located at around 550 km from S1. Except for cerium, dissolved REE do not show any remarkable increase from 4000 to 5000 m, pointing to minimal dissolution of, or desorption from, particles. Uppermost waters at S1 (30 m depth) show particulate REE more concentrated (1.5 to 2.7-fold) than the sample

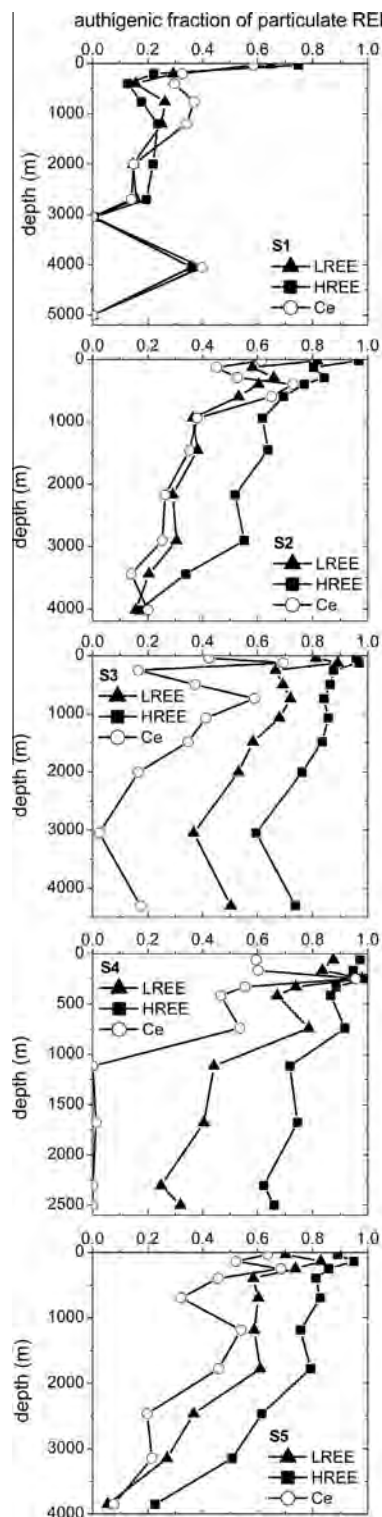


Fig. 5. Authigenic fractions of particulate LREE (except Ce), HREE and Ce. The authigenic REE concentrations obtained from Eq. (6) are divided by the total particulate REEs. Authigenic REE proportions display maxima in surface waters, generally decrease with depth, and are higher in the open ocean, from S2 to S5. The lithogenic REE contribution becomes significant all through the water column of S1.

immediately underneath (200 m), whereas dissolved REE ratios in the same depth range vary from 1.1 to 1.8. This feature argues for a terrestrial origin of this enrichment followed by partial dissolution of REE. Indeed, PAAS-normalized REE patterns for the particle pool display flat shapes (Fig. 4), indicating that a continental signature dominates the REE distribution. Even the authigenic phases precipitated from surface waters, which are dominant (70% on average; Fig. 5), exhibit a relatively flat PAAS-normalized REE pattern, with weak LREE depletion and a weak negative cerium anomaly. These data point to the greater importance of external (advective and/or atmospheric) inputs over in situ chemical reactions. This hypothesis is also supported by elevated total dissolved Fe and Co concentrations measured at the same station (Chever et al., 2010; Bown et al., 2011) and high ^{230}Th -normalized terrigenous fluxes (Franzese et al., 2006).

Further to the south, the S2 station shows an exceptionally seawater-like particulate pattern (for both total and the calculated authigenic phase) in uppermost waters (20 m depth), with negative cerium anomalies and a pronounced increase in concentrations along the REE series (Fig. 4). Together with a predominance of authigenic phases (91%), these features reveal that the lithogenic signature identified in surface waters of S1 does not reach S2. Nevertheless, bottom waters could indicate a residual influence of the nepheloid layer detected at S1, since particulate REEs are 84% of lithogenic origin and do exhibit a flat normalized pattern (Fig. 4).

Exchange between dissolved and particulate phases takes place all over the oceans and ultimately controls the REE distribution, though it is a process expected to be more active in regions with higher continental inputs (Jandel et al., 2011a). The seawater-like REE patterns of suspended particles in the open-ocean stations of the ACC and Weddell domains (S3–S5; Fig. 4) indicate that particles have essentially acquired the marine signature. Actually, the authigenic proportions in these stations are remarkably high, especially in the upper water column (75–99% in the first 1000 m), where marine surface coatings (e.g., oxide and carbonate phases, ferromanganese-rich coatings) and diatom opal are produced. These authigenic phases govern the PAAS-normalized distributions of particulate REE, overwhelming the flat patterns for the estimated lithogenic proportions.

5.2. Cerium behavior in the water column

Dissolved cerium depletion is another important seawater signature in the ocean (Fig. 4). This is the result of Ce^{3+} oxidation followed by preferential scavenging of Ce^{4+} , this process being likely microbially mediated (Elderfield, 1988; Moffett, 1990, 1994; Byrne and Kim, 1990) and quick in surface waters. We may speculate that Ce^{4+} scavenging occurs close to water mass formation regions and/or where external particle inputs are prevalent. The former would be the case for our ACC stations (S3–S5), while the latter is illustrated in the subtropical domain (S1) as described below.

At station S1, the dissolved negative Ce anomalies have a mirror-image pattern (positive anomaly) in suspended particles, demonstrating effective in situ cerium oxidation followed by its scavenging (Fig. 6). Such mirror behavior was already observed (Bertram and Elderfield, 1993; Lerche and Nozaki, 1998; Sholkovitz et al., 1994; Tachikawa et al., 1999b; Dubinin, 2004). The S1 station also showed the lowest content of biogenic silica (Fripiat et al., 2012), associated with a predominance of a lithogenic influence. Fe/Mn oxy-hydroxides coatings seem to be the best candidates as potential phases incorporating cerium, because they display pronounced positive cerium anomalies (Piper, 1974; De Baar et al., 1985; Dubinin, 2004; Bau and Koschinsky, 2009). Away from lithogenic inputs, we speculate that the strength of active in situ seawater-particulate exchanges likely decreases compared to transport by water mass advection. Thus, no clear mirror-image pattern with the dissolved fraction appears anymore. Indeed, Ce/Ce^* values in S2 are close to unity for particles from 1000 m depth down to the bottom. However, a maximum in particulate cerium anomaly is obtained in subsurface waters at S2 ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2$ at 400 m depth, Table 2) corresponding to a low value for dissolved Ce and an increase in the authigenic-carried Ce fraction (Figs. 3 and 5). This suggests that cerium oxidation onto authigenic particles is taking place at this location, and at depth too. In the remote southern latitudes of the ACC domain (S3 to S5) the Ce anomalies observed in suspended matter are negative, although weaker than in the dissolved fraction, suggesting that suspended particles have significantly imprinted the water mass signal, in agreement with the high authigenic proportions of particulate REE (Fig. 5).

German et al. (1995) reported similar distribution patterns for dissolved poly-isotopic REE at $39^\circ 0.5' \text{S } 0^\circ 59.2' \text{E}$ in the Atlantic Ocean (AJAX 47 station). Slightly higher concentrations are observed for HREE in deep water masses of the BGH section (from 3% to 9% higher at depths > 2000 m) whereas Ce concentrations are lower (by

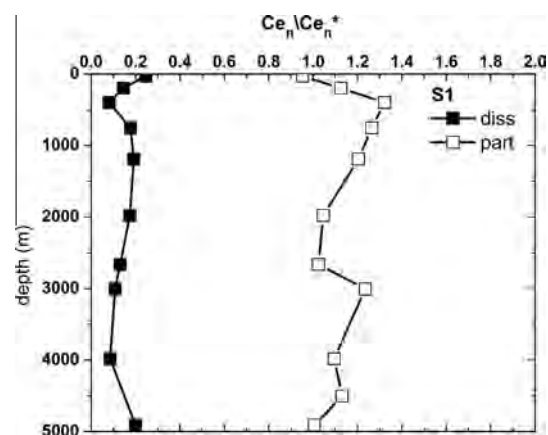


Fig. 6. Dissolved and particulate Ce anomalies in S1 exhibiting a mirror pattern between them. Positive particulate anomalies correspond to negative dissolved anomalies and suggest in situ cerium oxidation followed by scavenging.

~36% at the same depths). German et al. (1995) reported cerium anomalies using La ($Ce_n/Ce_n^* = 3[Ce]_n / (2[La]_n + [Nd]_n)$), which averaged 0.16 along the profile. The same equation applied to our data provides station-averaged Ce/Ce^* from 0.06 to 0.12, corresponding to more depleted cerium concentrations. We speculate that differences in dissolved REE concentrations between nearby regions, i.e., our BGH cruise (Feb–March, 2008) and the AJAX expedition (German et al., 1995; 39°S 1°E;) could be caused by higher productivity in late summer (BGH) compared to early spring (AJAX, October 1983). In BGH, the combination of very negative cerium anomalies, lower dissolved Ce concentrations in the whole water column, and higher HREE in bottom waters, would be in accordance with more intense cerium oxidation and preferential HREE dissolution at depth driven by higher productivity. These processes are also linked to their progression with the southward advection of deep water masses (NADW).

5.3. Rare Earth Elements cycling in the water column

Excluding cerium, seawater REE concentrations in the studied area show strong linear correlations with dissolved silica ($Si(OH)_4$), with R^2 co-efficients from 0.88 to 0.97 ($p < 10^{-4}$) for the LREE and from 0.88 to 0.98 ($p < 10^{-6}$) for the HREE. Similar results have recently been reported for Nd concentrations in the same region, with a correlation co-efficient of $R^2 = 0.87$ (Stichel et al., 2012a). Other dissolved nutrients, such as NO_3 and PO_4 , are less correlated with REE and correlations hold only in the first 1000 m of the water column. This might indicate that removal of REE in the upper water column and re-mineralisation at depth is related to the biogeochemical cycle of silica, which is linked to production/remineralization of biogenic silica (basically opaline diatom frustules), as has previously been suggested (Rickli et al., 2009; Stichel et al., 2012a,b; Akagi, 2013). The linear regressions of REE vs. dissolved Si intercept the REE-axis (i.e., at $Si = 0$) at notably positive values, indicating that they are not taken up completely in surface waters contrastingly to Si (“REEs leftover”; Akagi, 2013). Biogenic silica uptake could also explain the observed positive Gd anomaly in particles (Table 2) since REE concentrations in siliceous components fixed by diatoms show positive Gd anomalies (PAAS-normalized $Gd/Gd^* = 1.16 \pm 0.07$; Akagi et al., 2011). Furthermore, this phase could also explain the observed HREE enrichment found in our suspended particles since its $(Nd/Yb)_n$ ratio averages 0.56 ± 0.08 (Akagi et al., 2011), a comparable value to the authigenic particle ratios measured at S3 in the PFZ (0.51 ± 0.09). Contrastingly, lower $(Nd/Yb)_n$ values found in authigenic particles of the whole water column south of the PF (0.37 ± 0.08 in S4 and 0.34 ± 0.13 in S5; Table 2) suggest the contribution of other authigenic phases incorporating REEs from surface waters. Those could either be calcium carbonate or organic matter (Broecker and Peng, 1982). Natural marine carbonates precipitating in the water column generally show low REE contents (Tanaka et al., 2009). Nd concentrations for plankton tow foraminifera in the SE Atlantic are around 0.01–0.4 ppm ($n = 36$; Martínez-Botí et al.,

2009). Marine carbonates typically show negative cerium anomalies (Sholkovitz and Shen, 1995; Shields and Webb, 2004; Haley et al., 2005; Azmy et al., 2011), and are thus good candidates to explain the negative cerium anomalies observed in BGH suspended matter. To our knowledge, complete REE analysis in particulate organic matter is still lacking in the literature. However, very low concentrations of Nd (0.3 ppm) have been measured in freshly collected biogenic material (>90% phytoplankton; Henry et al., 1994), which might suggest a minor influence of this marine phase as a REE carrier in the water column.

5.4. Seawater La enrichment

The marine excess of La has been identified in early REE studies but the cause is not well elucidated (Masuda and Ikeuchi, 1979; De Baar et al., 1985; Elderfield, 1988; Lee and Byrne, 1993). Different behavior of La could be ascribed to the absence of shielded f-orbital electrons. Actually, the positive anomalies in the dissolved phase may also be explained by the “tetrad” effect, that predicts preferential solution complexation for the REE with empty (La^{3+}), half-full (Gd^{3+}) and completely full (Lu^{3+}) inner 4f electron shells. However, the tetrad effect would predict relatively passive scavenging of these REEs compared to their neighbors (Alibo and Nozaki, 1999). One would expect negative anomalies in suspended particles, which is not observed in the present study. Other authors have argued that estuarine fractionation processes may drive the seawater La anomaly, since La seems to be released (from riverine particles) to a greater extent than other LREE and removed at a lower rate (Lawrence and Kamber, 2006). In the present work, we propose an alternative process which, with seawater-authigenic particle interactions discussed before, could explain the development of seawater La enrichment.

Fig. 7 shows strong linear correlations between dissolved La and Ba (Dehairs et al., *in prep*), with R^2 co-efficients from 0.94 to 0.97. This suggests that at least part of the La enrichment in solution comes with dissolved barium. Dehairs et al. (1980) demonstrated that barite crystals govern the distribution of dissolved barium via biologically-driven dissolution/precipitation recycling. Indeed, marine barite crystals represent an ubiquitous component of suspended matter in the oceans (Dehairs et al., 1980; Bishop, 1988) and they are enriched in LREE, and more particularly in La, an enrichment likely driven by the similarity in size to the host barium ion (Piper, 1974; Guichard et al., 1979; Griffith and Paytan, 2012).

Significant dissolution of marine barite occurs at intermediate and deep waters of the Southern Ocean, where waters are under-saturated with respect to barite (Jeandel et al., 1996; Monnin et al., 1999; Jacquet et al., 2004). Partial dissolution of barite crystals would indeed generate a positive La anomaly in seawater, while the particles surviving dissolution would preserve their positive La anomaly. These potential particle-seawater interactions could explain the anomaly profile, notably in the PFZ (S3 station) where a mirror-image behavior is observed for La anomalies between the two phases (both still positive), with the subsurface maximum

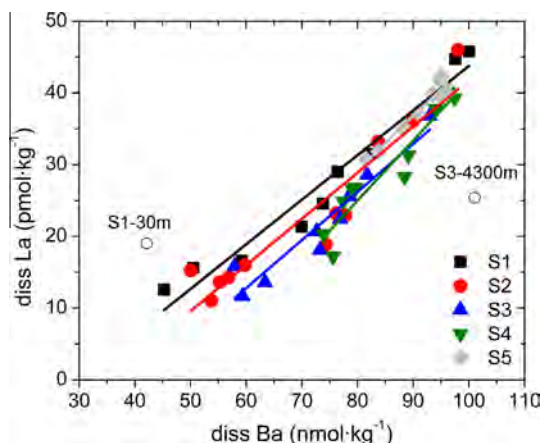


Fig. 7. Linear correlations between dissolved La and Ba concentrations. This relationship suggests that at least part of the La enrichment in solution comes with dissolved barium in the water column, whose distribution is governed by dissolution/precipitation of barite crystals. The two outliers indicated with open circles (S1–30 m and S3–4300 m) are not included in the regressions. See the text for correlations factors.

of particulate La/La^* approximately matching the minimum values of dissolved La/La^* and the peak of excess barium or barite (Fig. 8). However, the observed offset also highlights that particulate La (maximum in surface waters and $\geq 90\%$ of authigenic origin; Fig. 5) is not exclusively in the barite phase. Thus, a La fraction is probably adsorbed onto other authigenic phases, as is the case for other REEs (see above). This mirror behavior at S3 is supported by the mesopelagic re-mineralisation fluxes estimated via excess- ^{234}Th and meso- Ba_{xs} proxies for the same cruise, which show maxima in the PFZ (Planchon et al., 2012). However, south of the

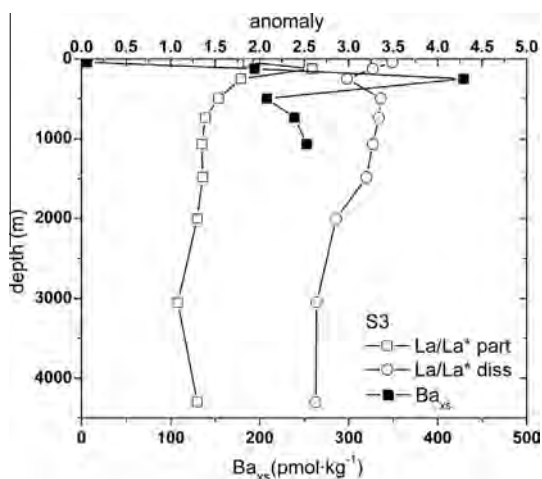


Fig. 8. Depth profiles of dissolved and particulate La anomalies, together with the excess barium or barite, in the polar frontal zone (S3 station). The subsurface decrease in the dissolved anomaly coincides with a peak in particulate La anomaly, probably associated with La-enriched barite crystals.

Polar Front (S4 and S5 stations), dissolved and particulate La anomalies are similar in shape, close to parallel. This could reveal that REE chemical balance between the two phases will probably not evolve any further, due to a lower concentration of particles in the water column and/or lower re-mineralization fluxes.

We compare our south Atlantic values of dissolved Ba, La and Nd to their concentrations in the north Atlantic (Station 3 of the North Atlantic GEOSECS Program and Station 7 from Lacan and Jeandel, 2005b). This shows that dissolved Ba doubles its concentration during the north-to-south transport of NADW, while dissolved La and Nd increase by about 30% and 10%, respectively. The latter probably reflects the weaker Nd enrichment in barite relative to La, based on the La/Nd ratio of 2.2 (Piper, 1974). The higher increase in dissolved Ba compared to La could reflect either external inputs with higher Ba/La ratios than in seawater or a more intense scavenging of La. Average Ba/La in world rivers (1200) is 3 times lower than oceanic ratios (3300; Broecker and Peng, 1982). Therefore, river inputs are not a good candidate. As a result, the relative sensitivity of La to scavenging compared to Ba might explain its decoupling from Ba in deep waters. At this stage this is, however, only a hypothesis that requires further investigation before any clear statement on the role barite may play in the oceanic La cycle.

5.5. Particle-seawater exchanges in bottom waters

Dissolved REE concentrations increase continuously with depth at all the stations, except for S3 in the PFZ which shows a significant REE decline at bottom waters (0.2–11 pmol kg^{-1} depending on the REE) compared to the sample immediately above (Fig. 3). Only 6–12% of the REE removal in S3 bottom waters can be explained by the REE concentration increase in suspended particles, except for Ce where it explains up to 69%. Two different processes may be envisaged to be responsible for the rest of REE “loss”: i) an advective water flux acting as a REE diluting factor, and ii) a discrete scavenging event onto locally re-suspended particles. The REE concentrations in AABW measured elsewhere in the studied region are high enough to rule out the first possibility (Table 1). The second is consistent with the greater depletion of LREEs (31%) than HREEs (23%) since LREEs tend to display higher affinity than HREEs for particles versus seawater (Sholkovitz et al., 1994).

5.6. Continental influence in subtropical surface waters

The most non-radiogenic Nd isotopic composition in surface waters of S1 ($\epsilon_{\text{Nd}} = -17.1$ at 30 m depth) cannot be explained by conservative mixing of waters from the Atlantic, Pacific or Antarctic. This would corroborate the influence of an external source, close to the African continent. Our data are comparable to those measured by Stichel et al. (2012b) in nearby surface waters ($\epsilon_{\text{Nd}} = -15.9$ and -18.9). These authors suggested that the Agulhas current, influenced by particle dissolution close to the eastern coast of South Africa, could carry this non-radiogenic Nd signal.

However, they lacked particle measurements to support their assertion. In our study, the flat pattern of particulate REE in S1 strongly supports this argument. Subtropical surface waters from the Agulhas current and eddies were indeed identified in S1 during the cruise (Chever et al., 2010). It has been shown that the strength of this current actively erodes shelf and upper slope sediments, enhancing chemical weathering of this shelf (Flemming, 1980; Uenzelmann-Neben and Huhn, 2009). If we consider a net Nd addition from the dissolution of old continental material (African continental margin, Archaean Kaapvaal Craton), the ϵ_{Nd} of the invoked external source ($\epsilon_{\text{Nd}}^{\text{input}}$) can be estimated (Eq. (7)).

$$\epsilon_{\text{Nd}}^{\text{input}} = \frac{\epsilon_{\text{Nd}}^{\text{final}}[\text{Nd}]^{\text{final}} - \epsilon_{\text{Nd}}^{\text{initial}}[\text{Nd}]^{\text{initial}}}{[\text{Nd}]^{\text{final}} - [\text{Nd}]^{\text{initial}}} \quad (7)$$

The “initial” superscript refers to the composition of the water mass unaffected by the margin input whereas “final” corresponds to the water mass altered by the continental contribution. Considering surface waters from S2 as the reference “initial” value (closest surface waters with particulate fraction of authigenic origin), the calculated input would have an ϵ_{Nd} of -22.9 . This value matches very well with the extrapolated map of continental margin Nd signatures compiled by Jeandel et al. (2007). Actual measurements of 46 Archaean Kaapvaal rock samples yielded a median value of $\epsilon_{\text{Nd}} = -35.8$ (Chavagnac et al., 2001; unpublished data from Chavagnac), which is consistent with the non-radiogenic character of the neighboring lithogenic material. We calculate the flux of Nd from the African margin to the continuous water mass ($F_{\text{Nd}}^{\text{input}}$) by imposing steady state conditions and mass conservation (Eq. (8)), similar to the approach in Lacan and Jeandel (2005a).

$$F_{\text{Nd}}^{\text{input}} = F_w \frac{[\text{Nd}]^{\text{initial}}(\epsilon_{\text{Nd}}^{\text{final}} - \epsilon_{\text{Nd}}^{\text{initial}})}{\epsilon_{\text{Nd}}^{\text{input}} - \epsilon_{\text{Nd}}^{\text{final}}} \quad (8)$$

The water mass flow associated with this input (F_w) can be estimated taking into account the Lowered Acoustic Doppler Current Profiler (L-ADCP) velocities measured in surface waters of S1 (36 cm s^{-1} to the north-west), a surface water mass layer of 50 m depth, and a typical width of Agulhas rings around the study area of 250 km (Dencausse et al., 2010). The derived F_w of 4.5 Sv allows the calculation of a Nd input of 158 T Nd y^{-1} from the dissolution of lithogenic material. This estimate is higher than, but still comparable to, the value obtained over the Kerguelen Plateau of $89 \pm 20 \text{ T Nd y}^{-1}$ for a current of 7 Sv, an integrated water depth of 500 m and a 350 km-width section (Zhang et al., 2008). The median Nd concentration in Kaapvaal material is 17.1 ppm (Chavagnac et al., 2001; unpublished data from Chavagnac) and the percentage of Nd dissolution from marine particles in the upper ocean is about 6% (Arraes-Mescoff et al., 2001). Thus, we need the remobilization of $154 \times 10^6 \text{ T}$ of sediment per year. If we consider that the sediment yields in rivers discharging to the SE African coast are of $\sim 200 \times 10^6 \text{ T y}^{-1}$ (Martin, 1987) and total field erosion rates are about 15 times higher than sediment yields in rivers due to a poor vegetation cover associated to high erosion rates

(Walling, 1984; Stocking, 1984), the required remobilization corresponds to 5% of the total amount of sediment delivered to the SE coast of Africa. Interestingly, our results agree with previous considerations of sediment remobilization necessary to explain the Nd cycle on a global scale (Arsouze et al., 2009).

Alternative external Nd sources such as dust and riverine inputs have been also considered but finally discounted. Continental aerosols from the nearby Kalahari desert are much too radiogenic to explain the signature of subtropical surface waters (ϵ_{Nd} of -3.8 and -5.2 ; Grousset et al., 1992). In addition, satellite observations have revealed little dust input from the Kalahari Desert to the surface waters in the region (Prospero et al., 2002). Weathered material transported by the Orange River could display non-radiogenic ϵ_{Nd} signatures, from -13.5 to -24 ($n=3$; Reid et al., 1987). However, sediments from the Orange River disperse northwards and westwards along the coast (Bluck et al., 2007; Durgadoo et al., 2008), definitely away from our sampling site. Therefore, riverine impact on S1 is expected to be negligible.

5.7. Neodymium isotopes in the ACC domain

In the sub-Antarctic zone, uppermost waters in S2 are also less radiogenic with respect to the samples directly underneath, probably indicating a remnant influence of surface Indian waters injected from eddies repeatedly found in the region, such as the anticyclone detected just south of S2 in the BGH cruise (9.5 months old when it was observed; Arhan et al., 2011). The rest of the water column presents a more radiogenic ϵ_{Nd} profile, which is very close to that in S3, hence supporting the idea of a dominant ACC imprint.

The weak variation in ϵ_{Nd} signals of ACC surface waters (S3–S5) suggests that isotopic neodymium is conservative in well-mixed water columns far away from any lithogenic influences, in line with dissolved REE patterns. Low salinities in surface waters of S5 can be induced by ice melting nearby Antarctica, which could be associated with a sediment input to the water column (Hegner et al., 2007). This is sustained by the increasing proportions of lithogenic REE in the suspended matter in uppermost waters (from 10% at 134 m to 18% at 29 m depth; Fig. 5). However, such a process does not apparently modify the isotopic composition of Nd either because it is too weak (ice melting tends to occur between October and January, prior to the BGH cruise) or ejected particles carry a similar isotopic Nd signature as seawater.

Two distinctive ϵ_{Nd} values are measured in deeper waters of stations S4 and S5. The first encompasses LCDW at 1700 m in S4, which is characterized by a value of -7.0 . This radiogenic Nd signature differs from the remarkably coherent ϵ_{Nd} of circumpolar waters at -8.7 ± 0.1 in the CDW core (Carter et al., 2012) in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean flowing into the Atlantic. The seawater signature at 1700 m in S4 might be overprinted by more radiogenic values potentially from sediments of the Antarctic Peninsula (e.g. Walter et al.,

2000; Roy et al., 2007) or the South American shelf ($\epsilon_{\text{Nd}} = -5.6$; Hegner et al., 2007). However, a nearby station sampled by Stichel et al. (2012a) does not show a comparably radiogenic signal, having an ϵ_{Nd} of -8.6 ± 0.3 at 1500 m water depth. Thus, the slightly radiogenic value observed here could indicate a more local effect, potentially linked to the proximity of the radiogenic Mid Atlantic Ridge. However, no conclusive statement can be made and additional data are required to support any of the potential sources.

Secondly, the water column in the southernmost station (S5) exhibits a rather homogenous profile, with indistinguishable ϵ_{Nd} from the surface down to 2000 m (ϵ_{Nd} from -8.4 to -8.5). The deepest part of the profile shows non-radiogenic values of $\epsilon_{\text{Nd}} = -10.1$ and -10.0 at 3150 and 3850 m depth, respectively, differing from the global AABW end-member that reflects a more radiogenic composition ($\epsilon_{\text{Nd}} \sim -8$; Jeandel, 1993; Scher and Martin, 2004). The elevated oxygen contents measured in these samples ($>240 \mu\text{mol/kg}$) points to newly formed AABW, which likely reflects inputs of non radiogenic materials from East Antarctica (Dronning Maud Land sediments present ϵ_{Nd} of -10 to -17 ; Roy et al., 2007), in accordance with investigations of basement exposures (Scher and Martin, 2004) and other geochemical studies (Stichel et al., 2012a). In addition, remarkably low authigenic proportions of particulate REE at these depths (42% at 3150 m and 16% at 3850 m) and a slightly positive anomaly in particulate cerium support this hypothesis.

5.8. Mixing of deep water masses

Nd concentrations (and all the REE) show non-conservative behavior during water mass mixing caused by scavenging processes in the water column (Piepgras and Jacobsen, 1992; Jeandel et al., 1998; Stichel et al., 2012a). Our deep Nd concentrations confirm this general tendency, displaying depleted values compared with those expected from conservative mixing, when plotted against salinity for example (figure not shown). Exchange of dissolved Nd, with lithogenic and possibly authigenic particles, alters the Nd isotopic signatures in areas where particle/solution ratio is relatively high (i.e., continent weathering, bottom sediments, hydrothermal systems). Far from these sources, isotopic neodymium signals in deep water masses tend to be controlled exclusively from water mass mixing processes. On a global scale, the co-variation of Nd isotopes with water-mass tracers such as salinity has been corroborated (Goldstein and Hemming, 2003). Here, we will test if ϵ_{Nd} does behave as conservatively as salinity to trace NADW dilution by mixing with circumpolar waters in the SE Atlantic Ocean. Fig. 9 depicts ϵ_{Nd} versus salinity for NADW and LCDW sampled in this study, together with the end-members. Undiluted NADW is well characterized in Piepgras and Wasserburg (1987), and for the LCDW end-member we consider data from Jeandel (1993), Carter et al. (2012) and Stichel et al. (2012a). Most of the samples fall along the mixing curves describing conservative mixing (Eq. (9)). The binary mixing model is then used to estimate the proportion of undiluted NADW that

reaches these southern ocean latitudes, according to Eq. (10).

$$\epsilon_{\text{Nd},m} = \frac{\epsilon_{\text{Nd},1}[\text{Nd}_1](S_m - S_2) + \epsilon_{\text{Nd},2}[\text{Nd}_2](S_1 - S_m)}{[\text{Nd}_1](S_m - S_2) + [\text{Nd}_2](S_1 - S_m)} \quad (9)$$

$$X_{\text{NADW}} = \frac{\epsilon_{\text{LCDW}}[\text{Nd}]_{\text{LCDW}} - \epsilon_m[\text{Nd}]_{\text{LCDW}}}{[\text{Nd}]_{\text{NADW}}(\epsilon_m - \epsilon_{\text{NADW}}) + [\text{Nd}]_{\text{LCDW}}(\epsilon_{\text{LCDW}} - \epsilon_m)} \quad (10)$$

The resulting mixing array shows that NADW sampled at S1 is already diluted with circumpolar waters, with a maximum contribution of $\sim 70\%$ at 2663 m depth. As expected, the dilution process continues southwards, so that station S3 shows a maximum of only 7% of pure NADW at 1500 m. The Weddell Sea domain in S5 shows a complete dominance of LCDW. This kind of Nd balances may be useful for paleoceanographers using ϵ_{Nd} records in sediments to reconstruct past ocean circulation in comparison to the ocean currents today.

Three ϵ_{Nd} values deviate significantly from the mixing envelope: S4–1700 m, S4–2300 m and S3–3000 m. No satisfactory explanation has been found for the S3 and S4–2300 samples that show a deviation towards more negative values. The S4–1700 value that splits slightly above the mixing curve could potentially be influenced by exchange with the Mid Atlantic Ridge. Indeed, the S4 station (0° , 51.86°S) is located at the southernmost segment of the Mid-Atlantic Ridge, where elevated concentrations of Mn have been measured and explained by hydrothermal activity, with maximum concentrations of 1.6 nM at approximately 1750 m depth (0° , 53°S ; Middag et al., 2011). Hydrothermal sources have typically been considered as negligible, or even as a sink for REE to the ocean due to the rapid scavenging of injected hydrothermal Nd in contact with seawater (Pie-

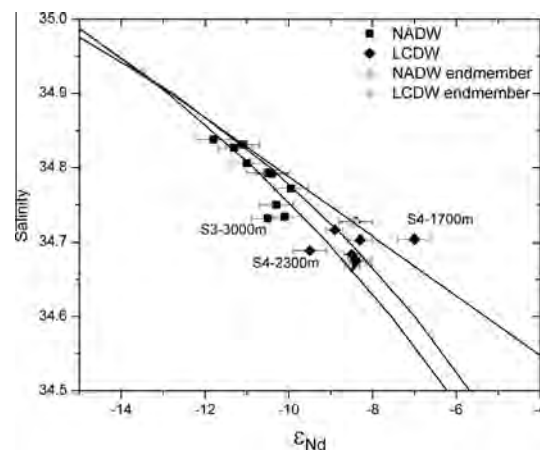


Fig. 9. Plot of ϵ_{Nd} versus salinity for NADW and LCDW sampled in this study, together with the undiluted endmembers (NADW from Piepgras and Wasserburg (1987) and LCDW from Jeandel (1993), Carter et al. (2012) and Stichel et al. (2012a)). The curve for conservative mixing, derived from Eq. (9), is depicted. The generally good fit of the data to the conservative mixing curve supports the use of ϵ_{Nd} as water mass mixing tracer in BGH deep waters.

pgras and Wasserburg, 1985; German et al., 1990). However, even a small net input of elemental Nd from vent fluids, because of its radiogenic isotopic composition, may be able to locally modify the seawater ϵ_{Nd} through a process name “Ridge exchange”, as recently suggested above the East Pacific Rise by Jeandel et al. (2013). However, this hypothesis again relies on a very small amount of data, and we are aware it needs to be treated cautiously. Future elemental and isotopic Nd analyses in the vicinity of mid-ocean ridges will be decisive to test this hypothesis.

6. CONCLUSIONS

Distributions of dissolved and particulate REE concentrations and dissolved Nd isotopic compositions along the Bonus GoodHope transect in the SE Atlantic Ocean provide significant constraints on water mass mixing and dissolved/particle interactions.

In the subtropical domain, 500 km away from the South African margin, the important influence of lithogenic material has been identified both in particulate REE concentrations and neodymium isotope signals at Station S1. REEs in suspended particles show the highest concentrations and flat PAAS-normalized patterns, demonstrating a lithogenic origin that dominates authigenic phases. Active cerium oxidation onto suspended particles is evidenced by the mirror-image relationship of the cerium anomaly between dissolved and particulate phases, and suggests that surface oxidative removal of dissolved cerium may continue at greater depths. In bottom waters, the influence of a nepheloid layer is confirmed by extremely high particulate REE concentrations what is correlated with a significant decrease in transmissivity data. In surface waters, a net input of non-radiogenic neodymium from the dissolution of shelf sediments deposited on the south-eastern African coast is quantified as 158 T Nd y^{-1} . This contribution corresponds to the remobilization of $154 \times 10^6 \text{ T}$ of sediment per year, i.e., 5% of the total amount of eroded material reaching the coast in southeast Africa. These results confirm the importance of particle-seawater interaction at continental margins, clearly affecting the Nd budget of adjacent water masses. Such continental margin release could likely impact other important elements in the ocean, such as Fe, a key element in the metabolism of living organisms.

At open ocean stations of the ACC domain, normalized patterns of both dissolved and particulate REE patterns display negative cerium anomalies, indicating that particles have acquired the marine signature, consistent with the predominant authigenic origin of particulate REE. In contrast with the subtropical domain no mirror-image patterns are observed between the two phases, indicating that advection of dissolved REE patterns could be superimposed on dissolved/particulate processes. Overall, increasing REE concentrations with depth, and the strong linear correlations of dissolved REE and silica, might indicate that removal of REE in the upper column and re-mineralization at depth is partially related to the

biogeochemical cycle of silicate, which is in turn tightly linked to the production of biogenic silica in surface waters. Other authigenic particulate phases typically formed in the marine environment that could accommodate REE are calcium carbonate and particulate organic matter. According to literature data, a combination of these phases could indeed explain the HREE enrichment and the positive anomalies found in suspended matter, except for La. The positive La anomalies in both phases are here hypothesized to be linked to the barium cycle in the deep ocean, and particle-solution exchange with barite crystals, especially abundant in the PFZ, where high remineralization fluxes have been recognized by other proxies measured in the same cruise.

Lastly, the conservative behavior of neodymium isotopes in deep water masses has, again, been demonstrated here, with most of the samples falling along a conservative mixing envelope delineated by the ϵ_{Nd} and salinity end-members of LCDW and NADW. The isotopic composition of modified NADW seems to be primarily controlled by water mass mixing, while additional local exchanges may be occurring for some LCDW samples in S4. The outcomes of the binary mixing model suggest that NADW sampled at S1 is already diluted with circumpolar waters, with a maximum contribution of 70% at 2663 m depth.

7. AUTHOR CONTRIBUTIONS

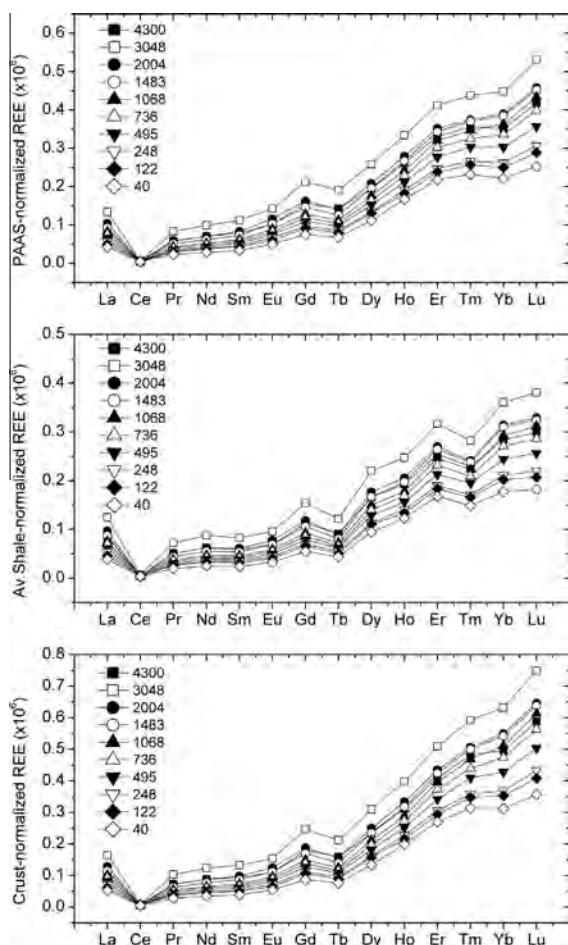
C.J. and F.L. conceived this study. F.L. and C.P. designed and tested the sampling protocol for Nd IC, dissolved and particulate REE concentrations. C.P. made the preparations for the cruise and provided priceless lab support. FL contributed to the sampling and pre-concentration on board. E.G.-S. carried out the analyses of Nd IC and dissolved REE, assisted by C.P., F.L., C.J. and D.V. Particulate REE concentrations were measured by M.L. and F.L. The manuscript was drafted and edited by E.G.-S. and C.J., with intellectual contributions from the other coauthors.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge Thomas Arsouze and Amandine Radic for the sample collection on board. We are grateful to Pierre Brunet for providing assistance and machine time on the TIMS. The authors would like to thank the chief scientists (S. Speich and M. Boyé) and the crew of the research vessel Marion Dufresne II (IPEV). Support provided by the ANR (Programme Blanc 2007: ANR-07-BLAN-0146-02), and the INSU/CNRS (program INSU/LEFE-CYBER) is gratefully acknowledged. This work was partially funded by the government of Spain (Plan Nacional de I-D+i 2008-2011) through a post-doctoral fellowship to E.G.-S. (EX2009-0651). We are also thankful to François Fripiat and Frank Dehairs for the Si and Ba data. The manuscript has been improved by useful comments from B. Haley (Oregon State University) and two other anonymous referees.

The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

APPENDIX A.



REFERENCES

- Akagi T. (2013) Rare earth element (REE)–silicic acid complexes in seawater to explain the incorporation of REEs in opal and the “leftover” REEs in surface water: New interpretation of dissolved REE distribution profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **113**, 174–192.
- Akagi T., Fu F.-F., Hongo Y. and Takahashi K. (2011) Composition of rare earth elements in settling particles collected in the highly productive North Pacific Ocean and Bering Sea: implications for siliceous-matter dissolution kinetics and formation of two REE-enriched phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 4857–4876.
- Alibo D. S. and Nozaki Y. (1999) Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 363–372.
- Arhan M., Mercier H. and Park Y.-H. (2003) On the deep water circulation of the eastern South Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* **50**, 889–916.
- Arhan M., Speich S., Messenger C., Dencausse G., Fine R. and Boye M. (2011) Anticyclonic and cyclonic eddies of subtropical origin in the subantarctic zone south of Africa. *J. Geophys. Res.* **116**, C11004. <http://dx.doi.org/10.1029/2011JC007140>.
- Arraes-Mescoff R., Roy-Barman M., Coppola L., Souhaut M., Tachikawa K., Jeandel C., Sempéré R. and Yoro C. (2001) The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Mar. Chem.* **73**, 1–19.
- Arsoze T., Dutay J. C., Lacan F. and Jeandel C. (2009) Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical-biogeochemical model. *Biogeosci. Discuss.* **6**, 5549–5588.
- Azmy K., Brand U., Sylvester P., Gleeson S. A., Logan A. and Bitner M. A. (2011) Biogenic and abiogenic low-Mg calcite (bLMC and aLMC): evaluation of seawater-REE composition, water masses and carbonate diagenesis. *Chem. Geol.* **280**, 180–190.
- Bau M. and Koschinsky A. (2009) Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochem. J.* **43**, 37–47.
- Bau M., Koschinsky A., Dulski P. and Hein J. R. (1996) Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic rare ferromanganese crusts and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1709–1725.
- Bertram C. J. and Elderfield H. (1993) The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1957–1986.
- Bishop J. K. B. (1988) The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature* **332**, 341–343.
- Bluck B. J., Ward J. D., Cartwright J. and Swart R. (2007) The Orange River, southern Africa: an extreme example of a wave-dominated sediment dispersal system in the South Atlantic Ocean. *J. Geol. Soc.* **164**, 341–351.
- Bolhar R., Kamber B. S., Moorbath S., Fedo C. M. and Whitehouse M. J. (2004) Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 43–60.
- Bown J., Boye M., Baker A., Duvieilbourg E., Lacan F., Le Moigne F., Planchon F., Speich S. and Nelson D. M. (2011) The biogeochemical cycle of dissolved cobalt in the Atlantic and the Southern Ocean south off the coast of South Africa. *Mar. Chem.* **126**, 193–206.
- Broecker W. S. and Peng T. H. (1982) *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Earth Observatory, Palisades, N.Y..
- Byrne R. H. and Kim K. H. (1990) Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2645–2656.
- Carter P., Vance D., Hillenbrand C. D., Smith J. A. and Shoosmith D. R. (2012) The neodymium isotopic composition of waters masses in the eastern Pacific sector of the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **79**, 41–59.
- Chavagnac V., Kramers J. D., Nägler T. F. and Holzer L. (2001) The behaviour of Nd and Pb isotopes during 2.0 Ga migmatization in paragneisses of the Central Zone of the Limpopo Belt (South Africa and Botswana). *Precambrian Res.* **112**, 51–86.
- Chavagnac V., Palmer M. R., Milton J. A., Green D. R. H. and German C. R. (2006) Hydrothermal sediments as a potential record of seawater Nd isotopic compositions: the rainbow vent site (36°14'N, MAR). *Paleoceanography* **21**, PA3012, doi:10.1029/2006PA001273.
- Chavagnac V., Waniek J. J., Atkin D., Milton J. A., Leipe T., Green D. R. H., Bahlo R., Hayes T. E. F. and Schültz-Bull D. E. (2007) Source of lithogenic derived element fluxes to the deep subtropical North East Atlantic Ocean. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L21604. <http://dx.doi.org/10.1029/2007GL030985>.
- Chavagnac V., Lair M., Milton J. A., Lloyd A., Croudace I. W., Palmer M. R. and Cherkashev G. A. (2008) Tracing dust input to the Mid-Atlantic Ridge between 14°45'N and 36°14'N: geochemical and Sr isotope study. *Mar. Geol.* **247**, 208–225.

- Chever F., Bucciarelli E., Sarthou G., Speich S., Arhan M., Penven P. and Tagliabue A. (2010) Physical speciation of iron in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *J. Geophys. Res.* **115**, C10059. <http://dx.doi.org/10.1029/2009JC005880>.
- Copard K., Colin C., Frank N., Jeandel C., Montero-Serrano J.-C., Reverdin G. and Ferron B. (2011) Nd isotopic composition of water masses and dilution of the Mediterranean outflow along the southwest European margin. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **12**, Q06020. <http://dx.doi.org/10.1029/2011GC003529>.
- De Baar H. J. W., Bacon M. P., Brewer P. G. and Bruland K. W. (1985) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1943–1959.
- Dehairs F., Chesselet R. and Jedwab J. (1980) Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **49**, 528–550.
- Dencausse G., Arhan M. and Speich S. (2010) Routes of Agulhas rings in the southeastern Cape Basin. *Deep-Sea Res. I* **57**, 1406–1421.
- Dubinin A. V. (2004) Geochemistry of rare earth elements in the Ocean. *Lithol. Min. Resour.* **39**(4), 289–307.
- Durgadoo J. V., Ansoorge I. J. and Lutjeharms J. R. E. (2008) Ocean currents south of Africa from drifters. *S. Afr. J. Sci.* **104**, 461–464.
- Dymond J., Collier R., McManus J., Honjo S. and Manganini S. (1997) Can the aluminum and titanium contents of ocean sediments be used to determine the paleoproductivity of the oceans? *Paleoceanography* **12**(4), 586–593.
- Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of the rare earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **A325**, 105–126.
- Flemming B. W. (1980) Sand transport and bedform patterns on the continental shelf between Durban and Port Elizabeth (southeast African continental margin). *Sediment. Geol.* **26**, 179–205.
- Frank M. (2002) Radiogenic isotopes: tracers of past ocean circulation and erosional input. *Rev. Geophys.* **40**, 1–38.
- Frank M., Whiteley N., Kasten S., Hein J. R. and O’Nions K. (2002) North Atlantic Deep Water export to the Southern Ocean over the past 14 Myr: evidence from Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts. *Paleoceanography* **17**(2), 1022. <http://dx.doi.org/10.1029/2000PA000606>.
- Franzese A. M., Hemming S. R., Goldstein S. L. and Anderson R. F. (2006) Reduced Agulhas leakage during the last glacial maximum inferred from an integrated provenance and flux study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**, 72–88.
- Friend C. R. L., Nutman A. P., Bennett V. C. and Norman M. D. (2008) Seawater-like trace element signatures (REE + Y) of Eoarchaean chemical sedimentary rocks from southern West Greenland, and their corruption during high-grade metamorphism. *Contrib. Min. Petrol.* **155**, 229–246.
- Fripiat F., Cavagna A.-J., Dehairs F., de Brauwere A., André L. and Cardinal D. (2012) Processes controlling the Si-isotopic composition in the Southern Ocean and application for paleoceanography. *Biogeosciences* **9**, 1–15.
- German C. R., Klinkhammer G. P., Edmond J. M., Mura A. and Elderfield H. (1990) Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature* **345**, 516–518.
- German C. R., Masuzawa T., Greaves M. J., Elderfield H. and Edmond J. M. (1995) Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: cerium oxidation and the influence of hydrography. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(8), 1551–1558.
- Gladyshev S., Arhan M., Sokov A. and Speich S. (2008) A hydrographic section from South Africa to the southern limit of the Antarctic Circumpolar Current at the Greenwich meridian. *Deep-Sea Res. I* **55**, 1284–1303.
- Goldstein S.L. and Hemming S.R. (2003) Long-lived Isotopic Tracers in Oceanography, Paleoceanography, and Ice-sheet Dynamics. Columbia University, Palisades, NY, USA. Volume 6; ISBN: 0-08-044341-9; 453–489.
- Goldstein S. J. and Jacobsen S. B. (1987) The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* **66**, 245–272.
- Goldstein S. L. and O’Nions R. K. (1981) Nd and Sr isotopic relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits. *Nature* **292**, 324–327.
- Gordon A. L., Weiss, Jr., R. F., Smethie W. M. and Warner M. J. (1992) Thermocline and intermediate water communication between the South Atlantic and Indian oceans. *J. Geophys. Res.* **97**(C5), 7223–7240.
- Griffith E. M. and Paytan A. (2012) Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. *Sedimentology* **59**, 1817–1835.
- Grousset F. E., Biscaye P. E., Revel M., Petit J.-R., Pye K., Joussaume S. and Jouzel J. (1992) Antarctic (Dome C) ice-core dust at 18 k.y.B.P.: isotopic constraints on origins. *Earth Planet. Sci. Lett.* **111**, 175–182.
- Guichard F., Church T. M., Treuil M. and Jaffrezic H. (1979) Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 983–997.
- Haley B. A., Klinkhammer G. P. and Mix A. C. (2005) Revisiting the rare earth elements in foraminiferal tests. *Earth Planet. Sci. Lett.* **239**, 79–97.
- Hegner E., Dauelsberg H. J., Rutgers van der Loeff M. M., Jeandel C. and de Baar H. J. W. (2007) Nd isotopic constraints on the origin of suspended particles in the Atlantic Sector of the Southern Ocean. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **8**(10), 1–18.
- Henry F., Jeandel C., Dupré B. and Minster J.-F. (1994) Particulate and dissolved Nd in the western Mediterranean Sea: sources, fate and budget. *Mar. Chem.* **45**, 283–305.
- Jacobsen S. B. and Wasserburg G. J. (1980) Sm–Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **50**, 139–155.
- Jacquet S., Dehairs F. and Rintoul S. (2004) A high resolution dissolved barium transect in the Southern Ocean. *Geophys. Res. Lett.* **31**, L14301.
- Jeandel C. (1993) Concentration and isotopic composition of neodymium in the South Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 581–591.
- Jeandel C., Dupre B., Lebaron G., Monnin C. and Minster J. F. (1996) Longitudinal distributions of dissolved barium, silica and alkalinity in the western and southern Indian Ocean. *Deep-Sea Res. I* **43**, 1–31.
- Jeandel C., Thouron D. and Fieux M. (1998) Concentrations and isotopic compositions of Nd in the Eastern Indian Ocean and Indonesian Straits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2597–2607.
- Jeandel C., Arsouze T., Lacan F., Téchiné P. and Dutay J.-C. (2007) Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: a compilation, with an emphasis on the margins. *Chem. Geol.* **239**, 156–164.
- Jeandel C., Peucker-Ehrenbrink B., Jones M. T., Pearce C. R., Oelkers E. H., Godderis Y., Lacan F., Aumont O. and Arsouze T. (2011a) Ocean margins: the missing term in Oceanic Element Budgets? *EOS (Transactions, American Geophysical Union)* **92**(26), 217–224.
- Jeandel C., Venchiarutti C., Bourquin M., Pradoux C., Lacan F., van Beek P. and Riotte J. (2011b) Single column sequential extraction of Ra, Nd, Th, Pa and U from a natural sample. *Geostand. Geoanal. Res.* **35**(4), 449–459.
- Jeandel C., Delattre H., Grenier M., Pradoux C. and Lacan F. (2013) Rare earth element concentrations and Nd isotopes in

- the South East Pacific Ocean. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **14**, 328–341.
- Lacan F. and Jeandel C. (2001) Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and rare earth element patterns. *Earth Planet. Sci. Lett.* **186**, 497–512.
- Lacan F. and Jeandel C. (2004) Subpolar mode water formation traced by neodymium isotopic composition. *Geophys. Res. Lett.* **31**, L14306. <http://dx.doi.org/10.1029/2004GL019747>.
- Lacan F. and Jeandel C. (2005a) Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface. *Earth Planet. Sci. Lett.* **232**, 245–257.
- Lacan F. and Jeandel C. (2005b) Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **6**(12), 1–20. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GC000956>.
- Lacan F., Tachikawa K. and Jeandel C. (2012) Neodymium isotopic composition of the oceans: a compilation of seawater data. *Chem. Geol.* **300–301**, 177–184.
- Lawrence M. G. and Kamber B. S. (2006) The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing—revisited. *Mar. Chem.* **100**, 147–161.
- Lee J. H. and Byrne R. H. (1993) Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 295–302.
- Lerche D. and Nozaki Y. (1998) Rare earth elements of sinking particulate matter in the Japan Trench. *Earth Planet. Sci. Lett.* **159**, 71–86.
- Lugmair G. W., Shimamura T., Lewis R. S. and Anders E. (1983) Samarium-146 in the early solar system: evidence from neodymium in the allende meteorite. *Science* **222**, 1015–1018.
- Martin A. K. (1987) Comparison of sedimentation rates in the Natal Valley, south-west Indian Ocean, with modern sediment yields in east coast rivers of Southern Africa. *S. Afr. J. Sci.* **83**, 716–724.
- Martínez-Botí M. A., Vance D. and Mortyn P. G. (2009) Nd/Ca ratios in plankton-towed and core top foraminifera: confirmation of the water column acquisition of Nd. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **10**(8), Q08018. <http://dx.doi.org/10.1029/2009GC002701>.
- Masuda A. and Ikeuchi Y. (1979) Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochem. J.* **19**, 19–23.
- McLennan S. M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. In *Reviews in Mineralogy*, vol. 21 (eds. B. R. Lipin and G. H. McKay). Mineralogical Society of America, Washington, D.C, pp. 170–200.
- McLennan S. M. (1994) Rare earth element geochemistry and the tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2025–2033.
- Meijers A. J. S., Klocker A., Bindoff N. L., Williams G. D. and Marsland S. J. (2010) The circulation and water masses of the Antarctic shelf and continental slope between 30 and 80°E. *Deep-Sea Res. II* **57**, 723–737.
- Meredith M. P., Locarnin R. A., Van Scoy K. A., Watson A. J., Heywood K. J. and Kinge B. A. (2000) On the sources of Weddell Gyre Antarctic Bottom water. *J. Geophys. Res.* **105**, 1093–1104.
- Middag R., DeBaar H. J. W., Laan P., Cai P. H. and van Ooijen J. C. (2011) Dissolved manganese in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II* **58**, 2661–2677.
- Moffett J. W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature* **345**, 421–423.
- Moffett J. W. (1994) A radiotracer study of cerium and manganese uptake onto suspended particles in Chesapeake Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 695–703.
- Monnin C., Jeandel C., Cattaldo T. and Dehairs F. (1999) The marine barite saturation state of the world's oceans. *Mar. Chem.* **65**, 253–261.
- Nozaki Y. and Alibo D. S. (2003) Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **205**, 155–172.
- Piepgras D. J. and Jacobsen S. B. (1992) The behavior of rare-earth elements in seawater—precise determination of variations in the north Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**(5), 1851–1862.
- Piepgras D. J. and Wasserburg G. J. (1983) Influence of the Mediterranean outflow on the isotopic composition of neodymium in waters of the North-Atlantic. *J. Geophys. Res.* **88**, 5997–6006.
- Piepgras D. J. and Wasserburg G. J. (1985) Strontium and neodymium isotopes in hot Springs on the East Pacific Rise and Guaymas Basin. *Earth Planet. Sci. Lett.* **72**, 341–356.
- Piepgras D. J. and Wasserburg G. J. (1987) Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1257–1271.
- Piepgras D. J., Wasserburg G. J. and Dasch E. J. (1979) The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth Planet. Sci. Lett.* **45**, 223–236.
- Pin C. and Zalduegui J. F. S. (1997) Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: application to isotopic analyses of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta* **339**, 79–89.
- Piper D. Z. (1974) Rare Earth Elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chem. Geol.* **14**, 285–304.
- Planchon F., Cavagna A.-J., Cardinal D., André L. and Dehairs F. (2012) Late summer particulate organic carbon export and twilight zone remineralisation in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Biogeosci. Discuss.* **9**, 3423–3477.
- Prospero J. M., Ginoux P., Torres O., Nicholson S. E. and Gill T. E. (2002) Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.* **40**(1), 1002. <http://dx.doi.org/10.1029/2000RG000095>.
- Reid D. L., Welke H. J., Erlank A. J. and Moyes A. (1987) The Orange River group: a major Proterozoic calcalkaline volcanic belt in the western Namaqua Province, southern Africa. In *Geochemistry and Mineralization of Proterozoic Volcanic Suites*, vol. 33 (eds. T. C. Pharaoh, R. D. Beckinsale and D. Rickard). Geological Society Special Publication, pp. 327–346.
- Rickli J., Frank M. and Halliday A. N. (2009) The hafnium–neodymium isotopic composition of Atlantic seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **280**, 118–127.
- Roy M., Van de Flierdt T., Hemming S. R. and Goldstein S. L. (2007) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of hornblende grains and bulk Sm/Nd isotopes of circum-Antarctic Glacio-marine Sediments: implications for Sediment Provenance in the Southern Ocean. *Chem. Geol.* **244**, 507–519.
- Rudnick R. L. and Gao S. (2003) The Composition of the Continental Crust. In *The Crust* (ed. R. L. Rudnick) *Treatise on Geochemistry* 3 (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford. 1–64.

- Scher H. D. and Martin E. E. (2004) Circulation in the Southern Ocean during the Paleogene inferred from neodymium isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **228**, 391–405.
- Shields G. A. and Webb G. E. (2004) Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.* **204**, 103–107.
- Sholkovitz E. and Shen G. T. (1995) The incorporation of rare earth elements in modern coral. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2749–2756.
- Sholkovitz E. R., Landing W. M. and Lewis B. L. (1994) Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1567–1580.
- Sholkovitz E. R., Elderfield H., Szymczak R. and Casey K. (1999) Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Mar. Chem.* **68**, 39–57.
- Siddall M., Khaliwala S., van de Flierdt T., Jones K., Goldstein S. L., Hemming S. and Anderson R. F. (2008) Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 448–461.
- Spivack A. J. and Wasserburg G. J. (1988) Neodymium isotopic composition of the Mediterranean outflow and the eastern North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2762–2773.
- Stichel T., Frank M., Rickli J. and Haley B. A. (2012a) The hafnium and neodymium isotope composition of seawater in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **317–318**, 282–294.
- Stichel T., Frank M., Rickli J., Hathorne Ed. C., Haley B. A., Jeandel C. and Pradoux C. (2012b) Sources and input mechanisms of hafnium and neodymium in surface waters of the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **94**, 22–37.
- Stocking M. (1984) Rates of erosion and sediment yield in the African environment. Challenges in African Hydrology and Water Resources (Proceedings of the Harare Symposium, July 1984). *IAHS Publ.* **144**, 285–293.
- Stramma L. and England M. (1999) On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* **104**, 20,863–20,883.
- Tachikawa K. (1997) Apport de concentrations de Terres Rares et des compositions isotopiques de Néodyme à l'étude de processus dans la colonne d'eau: cas de l'Atlantique Tropical Nord-Est (sites EUMELI). Ph.D. thesis, Université Toulouse III, France.
- Tachikawa K., Jeandel C. and Dupré B. (1997) Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep Sea Res. I* **44**, 1769–1792.
- Tachikawa K., Jeandel C. and Roy-Barman M. (1999a) A new approach to the Nd residence time in the ocean: role of atmospheric input. *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 433–446.
- Tachikawa K., Jeandel C., Vangriesheim A. and Dupre B. (1999b) Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep-Sea Res. I* **46**, 733–755.
- Tachikawa K., Athias V. and Jeandel C. (2003) Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *J. Geophys. Res.* **108**, 3254. <http://dx.doi.org/10.1029/1999JC000285>.
- Tachikawa K., Roy-Barman M., Michard A., Thouron D., Yeghicheyan D. and Jeandel C. (2004) Neodymium isotopes in the Mediterranean Sea: comparison between seawater and sediment signals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(14), 3095–3106.
- Tanaka K., Takahashi Y. and Shimizu H. (2009) Determination of the host phase of rare earth elements in natural carbonate using X-ray absorption near-edge structure. *Geochem. J.* **43**, 143–149.
- Uenzelmann-Neben G. and Huhn K. (2009) Sedimentary deposits on the southern South African continental margin: slumping versus non-deposition or erosion by oceanic currents? *Mar. Geol.* **266**, 65–79.
- van de Flierdt T., Pahnke K. and GEOTRACES intercalibration participants: Amakawa H., Andersson P., Basak C., Coles B., Colin C., Crocket K., Frank M., Frank N., Goldstein S. L., Goswami V., Haley B. A., Hathorne E.C., Hemming S.R., Henderson G.M., Jeandel C., Jones K., Kreissig K., Lacan F., Lambelet M., Martin E. E., Newkirk D. R., Obata H., Pena L., Piotrowski A. M., Pradoux C., Scher H. D., Schöberg H., Singh S. K., Stichel T., Tazoe H., Vance D. and Yang J. (2012) GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles. Part I: reproducibility of results for the international intercomparison. *Limnol. Oceanogr. Meth.* **10**, 234–251.
- Vance D. and Thirlwall M. (2002) An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes. *Chem. Geol.* **185**, 227–240.
- Walling D. E. (1984), The sediment yields of African rivers. In: *Challenges in African Hydrology* (ed. D. E. Walling, S. S. D. Foster and P. Wurzel) (Proc. Harare Symp., July 1984), 265–283. IAHS Publ. no. 144.
- Walter H. J., Hegner E., Diekmann B., Kuhn G. and Rutgers van der Loeff M. M. (2000) Provenance and transport of terrigenous sediment in the South Atlantic Ocean and their relations to glacial and interglacial cycles: Nd and Sr isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3813–3827.
- Yeghicheyan D., Bossy C., Bouhnik-Le Coz M., Douchet C., Granier G., Heimburger A., Lacan F., Lanzanova A., Rousseau T., Seidel J.-L., Tharaud M., Cadaudap F., Chmeleff J., Cloquet C., Delpoux S., Labatut M., Losno R., Pradoux C., Sivry Y. and Sonke J. (2013) A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water standard SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostand. Geoanal. Res.* <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x>.
- Zhang Y., Lacan F. and Jeandel C. (2008) Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep-Sea Res. II* **55**, 638–652.

Associate editor: Silke Severmann

Annexe 9. MODIFICATION DU PROTOCOLE DE PURIFICATION

Le protocole de purification fut modifié pendant ma thèse. En effet, l'acide nitrique (HNO₃) bi-distillé est moins propre en Fer que l'acide Chlorhydrique (HCl). En effet, sa teneur en Fer est d'environ 200 ppt, contre 10 ppt pour l'HCl. L'HNO₃ supra-pur commercial, qui lui est garantie très propre en Fer (<10ppt) est très cher. Par soucis de propreté mais aussi d'économie, on se demande alors si un lavage des colonnes FP en HNO₃ 1M ne serait pas aussi efficace qu'un lavage en HNO₃ 7M. C'est pourquoi on réalise un test en HNO₃ 1M et un test en HNO₃ 7M. Pour cela, sous la hotte à flux laminaire, on met 0.5 ml de STD 79 dans deux béchers propres de 7ml que l'on met à évaporer sur la plaque n°1 de la salle interne. Les 0.5ml de STD79 ont été pesés grâce à une double pesée (bécher 7ml avant et après ajout de STD79, et bécher de STD79 avant et après prélèvement).

On reprend le premier dépôt dans 0.5ml d'HNO₃ 1M et le second dans 0.5ml d'HNO₃ 7M avec lesquels on charge directement les colonnes FP 3 et 5, réciproquement. On charge ensuite 5 fois 0.5 ml d'HNO₃ 1M et 7M. On récupère l'éluât d'une colonne dans 3 béchers de 7ml, de façon à récupérer 3 fois 1ml. Les 6 béchers résultants sont pesés vides et après réception de l'éluât. Ils sont ensuite mis à évaporer sur la plaque n°2 de la salle interne et sont ensuite repris dans 2ml d'HNO₃ 0.3M pour être passés sur l'ICP Agilent.

Table II. % de chaque élément élués au bout de 3ml d'HCl 1M et d'HCl 7M passés dans la résine AGIX4. L'info sur chaque fraction dispo dans fichier

3 ml HNO3	1M et 7M	1M	7M
Elués entre 95 et 100%	Li, Mg, Al, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe , Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb	Ti, U	P, K, As, Mo
Elués entre 90 et 94%	Se	As, Th	Ge, Rh, Ag
Elués entre 80 et 89%	Na	P, K, Ge, Mo, Ag	Ti, U
Elués entre 70 et 79%		Bi	
Elués entre 60 et 69%		B, Rh	
Elués entre 50 et 59%			B, Sb
Elués entre 40 et 49%		Ti	Ti
Elués entre 30 et 39%			Hf
Elués entre 20 et 29%			Bi
Elués entre 10 et 19%		Sb	Zr, Sn, W
Elués entre 0 et 6%	Nb, Ta	Zr, Sn, Hf, W	Th

Le tableau présenté ici, récapitule en pourcentage, la quantité de chaque élément élué au bout du passage de 3ml d'HNO₃ 1M et 7M dans la résine AGIX4. Pour une grande partie des éléments, dont le Fe, leur quantité éluée ne varie pas, ou très peu, en fonction de la molarité de l'acide nitrique.

Pour les éléments non élués en totalité avec 3ml d'HNO₃, regardons à partir des résultats de Radic (2011), quel est le pourcentage élué avec l'HCl 6M + H₂O₂, HCl 1M + H₂O₂ et l'HF 0.1M qui, d'après le protocole de purification, passent avant l'HNO₃ dans la résine :

	HCl 6M + H ₂ O ₂ 3.5ml	HCl 1M + H ₂ O ₂ 3ml	HF 0.1M 3ml	HCl 6M 7ml	HNO ₃ 7M 7ml	Total
Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, As, Rb, Sr, Y, Nb, Rh, Ag, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Th	100%	-	-	-	-	100%
Fe, U	-	99%	-	-	2%	101%
Sb	-	30%	-	15%	30%	75%
In	86%	14%	-	-	-	100%
Zn	-	-	64%	14%	26%	104%
Ga	-	95%	-	-	-	95%
Se	87%	-	-	-	-	87%
Zr	86%	14%	-	-	-	100%
Mo	-	-	-	-	100%	100%
W	1%	-	1%	54%	14%	70%
Tl	-	-	38%	13%	-	50%

Tableau I. Rendements multiélémentaires obtenus au cours de 6 séparations moyennées. Les étapes successives sont définies en tête de colonne. (Radic, 2011)

A partir des résultats de Radic (2011), on a le pourcentage de la quantité des éléments qui ont été élués avant le passage de l'acide nitrique. Le tableau ci-dessous récapitule la quantité des éléments qui ont été partiellement élués, c'est-à-dire ceux encore présents dans la résine avant le passage de l'HNO₃, et présente une estimation de la quantité de ces éléments éluée ($\% \text{ sorti après HNO}_3 = \% \text{ sorti avant HNO}_3 + \% \text{ restant dans la résine avant HNO}_3 \times \% \text{ sortant avec HNO}_3$) après le passage de 3ml d'HNO₃ 1M ou 7M :

% élué avant HNO ₃	% élué (calculé) après 3ml HNO ₃ 1M	% élué (calculé) après 3ml HNO ₃ 7M
0%	81.00%	95.00%
50%	100.00%	71.00%
87%	99.22%	99.09%
7%	78.61%	31.18%
45%	54.35%	74.70%
1%	3.97%	13.84%
56%	56.44%	63.52%

Dans le protocole de purification, au moment du lavage on passe 7ml d'HNO₃ 7M. Ici, on a fait les tests en HNO₃ 1M et en HNO₃ 7M avec seulement 3ml de ces acides. Le pourcentage de Mo, Tl et Se, à la fin des 3ml est supérieur à 70%. On peut supposer qu'avec 7ml, la totalité de ces éléments sera éluée. Néanmoins des tests sont nécessaires. Cependant, on constate que l'éluion du Tl est plus efficace en 1M qu'en 7M. Pour le Bi, on constate également que son éluion est bien meilleure en 1M qu'en 7M, et pourrait supposer que son éluion soit totale au bout de 7ml.

Pour le Sb et le W, l'éluion est meilleure en 7M. Dans les résultats de Radic (2011), on constate que l'éluion est quasi-totale au bout de 7ml d'HNO₃ 7M. Il est nécessaire de voir ce qu'il en est au bout de 7ml d'HNO₃ 1M.

Dans le cas de Sn, l'éluion est bien meilleure en 7M qu'en 1M, bien qu'elle soit faible. Cependant, dans les résultats d'Amandine Radic on constate qu'avec 7ml, cet élément est totalement élué.

Finalement nous avons préféré rester en HNO₃ 7M. Cependant, pour être sûr qu'il n'y ait plus de fer dans la résine, juste avant le conditionnement en HCl 6M avant chargement de l'échantillon, nous avons ajouté une étape de « pré-lavage », avec 2 ml d'HCl 1M + 0.32M d'H₂O₂. Ci-dessous est présenté le protocole final de la purification du fer :

- **Fabrication et préparation du moule en téflon :**

1) Penser à réserver le four du GET à l'avance.

Préchauffer le four 1h avant à 450°C (suivre la notice sur place).

Utiliser le gabarit en métal (voir avec Jonathan Prunier ou Manu du GET). Il s'agit du gabarit intermédiaire entre les deux autres (tige de 3.5mm avec réservoir de plus de 1 cm de diamètre).

Découper la longueur voulue en tube de téflon thermo rétractable (laisser dépasser des deux côtés de plus d'un centimètre côté tige et ne pas laisser dépasser côté réservoir).

Bien nettoyer le téflon sous l'eau du robinet et bien enlever les éventuelles traces de colle (sinon ça fera des grosses traces noires incrustées dans le téflon).

Mettre au four pendant 3,5 min.

Immédiatement à la sortie du four, passer le gabarit avec le téflon sous l'eau du robinet.

Pour faciliter le démoulage, frotter la colonne avec un crayon à papier, puis démouler. *Personnellement, je trouve que le crayon est pas mal pour la zone où on change de diamètre, sinon pour la tige, je préfère la frotter doucement sur le bord de la paille. On entend un léger craquement lorsque le téflon se décolle du gabarit. Pour la partie réservoir, il suffit de faire jouer le téflon sur le gabarit avec les doigts ! L'air comprimé n'aide pas temps que ça à faire sortir la colonne mais permet de bien voir là où le téflon n'est pas décollé et donc là où il faut encore frotter... Attention ne jamais tirer la colonne par le réservoir : sinon on démoule le réservoir et pas le reste (effet accordéon). Je trouve que ce qui marche le mieux une fois que le téflon est décollé, c'est d'essayer de faire pivoter la colonne en la tenant en haut de la tige.*

NB : Prévoir la confection du double de colonnes que ce qui est prévu (=prévoir les ratés..). Et prévoir 30 min par colonne de démoulage pour les premières !

2) mettre un fritté à la base de la colonne (~4mm de diamètre)

3) repérer un volume de 0.52ml de mQ au-dessus du fritté : en ayant fermé l'extrémité du bas de la colonne avec un parafilm, pipetter 0.52ml de mQ et marqué le niveau au marqueur sur le téflon. Ce niveau doit être à la limite supérieure de la partie de 4mm de diamètre.

Attention, s'il est trop bas, la formation de bulle d'air au-dessus de la résine lors d'ajout d'éluant est grandement favorisée ! Alors, il faut raccourcir la longueur de cette section de 4mm de diamètre.

Créer un étranglement du cylindre (initialement de 4mm de diamètre) sous le fritté. Pour cela Radic (2011) utilisait un sèche-cheveux. Moi j'ai utilisé le fer à souder. Au GET, Jonathan utilise les plaques chauffantes (j'ai essayé mais c'était peu concluant).

Découper la partie inférieure superflue.

4) lavage du moule : après rinçage mQ, laisser trempé en HCl 6M (avec les 2 extrémités bouchées avec du parafilm). Id pour les bouchons plastique. Puis effectuer un lavage classique pour le plastique (en bain, 0)

- **Chargement de la résine :**

Utiliser de la résine sèche issue de la grosse bouteille fumée rangée dans un placard de la salle externe : AGIX4 200-400 mech. (cf Kathy, vieille bouteille, résine jaune). La reprendre en HCl peu concentrée, laisser décanter légèrement. Sélectionner le volume de résine qui va être chargé dans les colonnes : faire attention de ne pas prendre de particules noires. (stocker la résine non utilisée à l'abri de la lumière)

Laisser décanter (au moins 5 min). Vider le surnageant d'acide, et reprendre en HCl 1M. Bien mélanger. Répéter cette opération 3 fois.

Après avoir repéré le volume de 0.52ml de mQ sur la colonne (par une marque), déposer la résine en HCl 1M sur le fritté jusqu'à cette marque. Pour cela : le mieux est d'avoir rempli la section de 4mm de diamètre d'HCl 1M (à cette étape veiller à faire partir toute les bulles d'air). Ensuite, pipeter du mélange HCl 1M-Résine et injecter le dans la colonne. Mieux vaut mettre trop de résine au départ. Laisser tasser par gravité. Ajuster le niveau de résine tassée en pipetant l'excédent.

Autre technique : une fois les 0.52ml de résine en HCl 1M déposés, effectuer des backwash (créer un écoulement en sens inverse avec la pipette) pour chasser les bulles d'air .

- **Sensibilité de la résine aux acides :**

L'AGI-X4 est plutôt robuste et ne craint pas trop le séchage. Mais il vaut mieux éviter de la laisser sécher en acide concentré. Concrètement : si vraiment nécessaire, on s'autorise à laisser la résine en HCl 6M ou HNO₃ 7M pendant une nuit mais pas en HF. Pour stockage de plus d'une nuit, elle doit au moins avoir été rincée avec de l'HCl peu concentré (type HCl 0.01M). Le mieux est de la stocker avec un parafilm au bout en HCl 0.01M (pour éviter qu'elle sèche). Pour seulement un WE, on peut se passer du parafilm.

- **Laver la colonne (dite colonne FP) :**

Charger successivement :

- 7mL (jusqu'à ras bord) 6M HCl mixed with 0.32mM H₂O₂
- 7mL (jusqu'à ras bord) 7M HNO₃.
- 5mL 0.1M HF, (rincer avec 1ml d'eau après HF, plus pour séparer les déchets d'acide contenant de l'HF et les autres)
- 7mL (jusqu'à ras bord) 6M HCl mixed with 0.32mM H₂O₂
- 7mL (jusqu'à ras bord) 7M HNO₃.
- 7mL (jusqu'à ras bord) 6M HCl mixed with 0.32mM H₂O₂
- 7mL (jusqu'à ras bord) 7M HNO₃.

Compter au moins 2h pour l'écoulement de 7ml de solution.

La colonne est prête à l'emploi. La stocker en HCl 0.01M.

- **Protocole de Purification :**

Le protocole est résumé dans le tableau ci-dessous. Si la résine est sèche, la ré-humidifier avec 1ml d'HCl 1 M

Etape	acide	volume	durée
Prélavage	HCL 1M + 0.32 mM H ₂ O ₂	2mL	55
Conditionnement	HCL 6M + 0.32mM H ₂ O ₂	0.5mL	15
		0.5mL	15
Chargement échantillon	HCL 6M + 0.32mM H ₂ O ₂	0.5mL	15
Rinçage bécher échantillon		0.5mL	15
		0.5mL	15
Elution matrice (presque tout)	HCL 6M + 0.32mM H ₂ O ₂	2mL	55
Elution fer avec Ga, U, et un peu de Sb, Zr et In	HCL 1M + 0.32mM H ₂ O ₂	0.5mL	15
		2.5mL	65
Lavage (Zn, Mo, Sb, Cd, Bi, Tl, W)	HF 0.1M	3mL	90
	HCL 6M+ 0.32mM H ₂ O ₂	3mL	90
	HNO ₃ 7M	7mL	180
Stokage	HCL 0.01M		

Si colonnes fermées au vitafilm, le prélavage sera effectué du nuit, avec un réservoir plein

Dans un premier temps, les éluas NTA doivent être repris dans 0.5ml d'HCl 6M + 0.32 mM d'H₂O₂. S'ils avaient été repris en HCl 6M, ajouter 17 µl d'H₂O₂ 10mM avant chargement.

- 1) Faites un prélavage avec 2 ml d'HCl 1M + H₂O₂ 0.32mM
- 2) Préconditionner le colonne en ajoutant 0.5ml d' HCl 6M + 0.32mM H₂O₂ deux fois
- 3) chargement échantillon I: agiter une dernière fois le contenu du bécher I. Veiller à récupérer toutes les gouttes déposées sur les parois du bécher avec la solution échantillon. Ouvrir le bécher. Souvent la solution accroche au niveau de l'endroit où été situé le dépôt avant reprise. Si c'est le cas, gratter légèrement avec un cône de pipette propre et vérifier ensuite que la solution n'accroche plus à cet endroit. Pipeter les 0.5ml d'échantillon I et les déposer sur la résine TRES délicatement (goutte à goutte, à la verticale). Noter sur la feuille de suivi de la manip, que l'échantillon I a été déposé sur la colonne X. Retirer le cône de la pipette et le mettre de côté : c'est le cône de l'échantillon I. Avec un autre cône propre (voire avec une autre pipette, ça évite d'avoir à enlever ce cône d'un échantillon à l'autre), mettre 0.5ml d' HCl 6M + 0.32mM H₂O₂ dans le bécher qui contenait l'échantillon I et agiter. Passer à l'échantillon suivant.
- 4) rinçage bécher : remettre le cône attribué à l'échantillon I sur la pipette, agiter une dernière fois le contenu du bécher I. Pipeter les 0.5ml et les déposer délicatement sur la résine. Si jamais des gouttes d'échantillon (de l'étape précédente) ont été laissées sur les parois, essayer de les récupérer à ce moment-là. Mettre à nouveau le cône de côté, et remplir à nouveau le bécher I avec 0.5ml d' HCl 6M + 0.32mM H₂O₂. Passer à l'échantillon suivant. Recommencer l'étape 3. Jeter le cône et mettre le bécher I au sale.
- 5) charger 2ml d' HCl 6M + 0.32mM H₂O₂ sur la résine. S'assurer que plus aucune goutte d'acide ne reste sur les parois.
- 6) Remplacer les bécher poubelles sous les colonnes par des béchers propres et correctement labellisé pour la récupération de la fraction du Fe de l'échantillon. Charger 0.5ml d'HCl 1M + 0.32mM d'H₂O₂, puis 2.5ml de cette même solution. Pendant tout le temps de l'éluion du Fe éviter de toucher les colonnes pour ne pas perdre les gouttes qui se forment au bas de la colonne.
- 7) refermer les béchers avec les 3ml d'éluats. Les mettre à évaporer. Replacer le béchers poubelle sous les colonnes. Laver la colonne avec 5ml d'HF (pas obligatoire à chaque manipe, mais à faire une fois de temps en temps (au moins une fois sur cinq) pour éviter l'accumulation du Ta), 3ml d'HCl 6M 0.32mM H₂O₂, et 7ml d'HNO₃ 7M. Rincer et stocker les colonnes en HCl 0.01M.

Recommandations divers :

- Pour chaque éluant, le charger en utilisant une pipette (+ cône propre) pour que le volume d'acide chargé soit précis (la pipette doit être calibrée).
- Quand on vide le contenu de la pipette dans la colonne : le faire à la verticale, goutte après goutte au départ pour éviter de remobiliser la résine.
- Attention aux gouttes sur les parois : éviter de laisser des gouttes sur les parois. A la fin du chargement d'un acide, s'arranger pour vider le contenu de la dernière pipette sur ces gouttes de manière à les faire glisser jusqu'à la réserve de solution en contact avec la résine. Attention à la dernière goutte de la pipette qui a tendance à faire une grosse bulle d'air et plein de micro goutte de solution. Pour éviter de perdre de ces micro-gouttes, éjecter cette dernière goutte au plus près de la solution dans la colonne.

Si des grosses gouttes sont restées coincées contre les parois de la colonne et que l'étape suivante dans le protocole utilise une solution différente, alors on peut tapoter la colonne sur son support, de manière à décrocher ces gouttes et à les faire glisser jusqu'à la résine

- Attention à ne pas faire toucher le cône qui prélève dans un acide contre les parois de la colonne ou avec la solution déposée dans la colonne. Si cela arrive changer le cône pour éviter de contaminer la solution de pipetage. Toutefois, si le cône sert à charger un échantillon, alors il peut être conservé pour la phase suivant de chargement de l'échantillon (ie rinçage du bécher).

Attention à ne pas toucher l'intérieur des parois de la colonne avec une partie sale du cône ou de la pipette, auquel cas la colonne sera contaminée.

- Attention l'extrémité de la colonne ne doit jamais toucher le support de colonne (qui est sale) Toutefois, si c'est pendant que l'on récupère la fraction du Fe, laisser tomber les gouttelettes.

- Si une bulle d'air se forme au-dessus de la résine et empêche la solution de s'écouler : utiliser un cône propre et pipeter de la solution au-dessus de la bulle d'air pour la réinjectée à la base de la bulle d'air.

- Pendant la récupération de la fraction de Fe : attention à la disposition du bécher pour ne perdre aucune goutte de l'éluât, et surtout pas les premières (le plus concentrée probablement)

Mettre les bouchons à l'abri sur une surface de vitafilm. Refermer l'espace avec le bécher de récupération sous les colonnes (avec la plaque de plexi prévue à cet effet) pour éviter des potentielles contamination extérieures.

- entre plusieurs pipetage, remettre le bouchon au-dessus de la colonne (surtout pour des durées > 30min)

- pour chaque ligne du protocole attendre que la solution déposée sur la résine soit écoulée.

Les solutions à utiliser :

- 6M HCl avec 0.32mM H₂O₂ : à faire quotidiennement. Utiliser de l'HCl 6M 2Q dont le blanc de fer est ok. Y ajouter de l'H₂O₂ 10mM Suprapur préparée au max une semaine plus tôt et stockée à l'abri de la lumière. Agiter.

- HCl 1M + 0.32mM H₂O₂ : Idem que pour HCl 6M avec 1M.

- HNO₃ 7M : n'intervient pas dans le protocole avant l'éluution du Fe, ne sert que à laver.

- HF 0.1M : à partir de HF suprapur.

- HCl 0.01M 2Q.

Annexe I0. NOTICE D'UTILISATION DU MC-ICPMS NEPTUNE**GUIDE D'UTILISATION DU NEPTUNE POUR MESURER
LA CI DU FE
MARIE LABATUT MARS 2012
REVISE PAR F. LACAN ET J. CHMELEFF***Fiche n°1 – Préparation des solutions*

1- Préparation de 2 standards :

- **IRDS** : solution standard isotopique de référence IRMM avec $[Fe] = 300$ ppb qui servira à l'encadrement des échantillons. Cette solution doit être double spikée, $[Fe]_{DS} = 300$ ppb.
- **HDS** : standard isotopique secondaire d'Hématite (solution mère initialement fournie par F. Poitrasson), permettant de vérifier la justesse, la précision et la stabilité de la mesure. Cette solution doit être double spikée, $[Fe]_{HEM} = [Fe]_{DS} = 300$ ppb.
Prévoir des solutions d'HDS moins concentrées, en fonction de la concentration des échantillons.

2- Préparation des **solutions de tuning**, nécessaires pour les réglages de la machine:

- Solution de **Tuning Cr, Ni, Fe** avec $[Fe] = 200$ ppb, $[Ni] = 300$ ppb, $[Cr] = 35$ ppb.
- Solution **inorg** de Fe avec $[Fe] = 200$ ppb.

3- Les échantillons doivent être repris, dans un premier temps dans **0.2µl d'HNO3 0.3M** suprapur, de façon à diluer le dépôt. Les reprises finales se feront au dernier moment en fonction de la sensibilité de la machine.

En règle générale, on essaie de diluer les échantillons de façon à ce que leur concentration soit la même que celle de l'HDS et que au moins 3 répliquats puissent être réalisés. Certains échantillons appauvris en Fe ne pourront pas remplir les conditions précédentes. On prendra soin de les diluer de façon à ce qu'on ait sur le Fe 54 plus de 0.3V, et que si possible un répliquat soit réalisable. On réalisera une solution d'HDS avec la même concentration de Fe, de façon à valider la mesure.

4- Prévoir une quantité suffisante d'**HNO3 0.3M suprapur** (le même que celui avec lequel on a repris les échantillons), pour les blancs et les solutions de rinçage.

Fiche n°2 – Installation matérielle et allumage du plasma avec l'Apex

- 1- Avant tout, un petit peu de nettoyage ne fera pas de mal...
- 2- Mettre en place les cônes LEGOS et éventuellement l'injecteur LEGOS.
- 3- Allumer l'ordinateur. Ouvrir la session Neptune, pas de mot de passe. Dans le répertoire Neptune Software, le logo représentant 2 petits ordinateurs en bas à droite doit clignoter en bleu.
- 4- Brancher les raccords électriques de l'Apex (=chambre de nébulisation). L'allumer, clipser les tuyaux sur la pompe péristaltique de celui-ci et vérifier qu'il y ait une poubelle installée à la sortie des tuyaux du drain. Faire attention au serrage et à la vitesse de la pompe péristaltique d'évacuation. **Le bouton rouge doit être en mode I (100°C) pour un micronébuliseur dont $Q \leq 100 \mu\text{l}/\text{min}$ ou en mode 2 (140°C) pour un $Q \geq 100 \mu\text{l}/\text{min}$. Le bouton bleu doit être en mode 2 (+2°C)** (cf. notice Apex).
- 5- Mettre en place le micronébuliseur LEGOS :
 - échanger les aiguilles dans le passeur en faisant bien attention à la position
 - baisser de 0.2 en 0.2L/min le *sample gaz* puis le *add gaz*
 - Pour changer le tuyau reliant l'arrivée d'argon dans l'Apex depuis la sortie « sample » située au niveau de la machine :
 - Pour enlever le tuyau : pincer avec la pièce en métal et retirer le tuyau.
 - Pour mettre le tuyau : échanger les pièces et clipser.
 - Mettre la pièce dans Apex puis remonter lentement le *add gaz* à 0.2 et le *sample gaz* à 1.
- 6- Régler la position de l'aiguille du micronébuliseur dans l'autosampler pour s'assurer qu'elle plonge bien dans chaque échantillon.
*NB spéciale auto sampler toulousain (modèle actuel = Cetac ASX II0): Lorsqu'on ferme la boîte de l'autosampler **toujours vérifier que les traits noirs soient alignés de façon à ce que celui du dessus soit légèrement à gauche** (sinon l'aiguille ne rentrera pas correctement dans l'échantillon et on risque de l'abîmer)*
- 7- Relever le niveau des 3 vides avant allumage. Typiquement on a des valeurs similaires à :
 - Fore vaccum* : $2.3 \cdot 10^{-4}$
 - Higt vaccum* : $6 \cdot 10^{-8}$
 - Ion get pressure* : $1.1 \cdot 10^{-8}$
- 8- Dans la fenêtre *Tune*, dans le menu déroulant à gauche onglet *Watch Parameters*, rubrique *Switches*, si le voyant **HV On** est rouge, cliquer dessus pour qu'il passe au vert.
- 9- Dans la fenêtre *Tune*, onglet *Start and stop plasma* cliquer sur On pour allumer le Plasma. Répondre **No** à la question, voulez vous allumer la pompe péristaltique si vous travaillez avec l'Apex ou **Yes** si vous travaillez avec le SIS (Actuellement, la pompe péristaltique de l'Apex n'est pas compatible avec le soft Neptune et doit donc être déclenchée en mode manuel, d'où la réponse No)
- 10- Surveiller que le plasma s'allume correctement : si au bout de 5s il clignote toujours, ou si la jauge de la pompe d'interface ne descend pas à $6-8 \cdot 10^0$, cliquer sur *STOP*. Attendre ~30min que la machine chauffe (et que le plasma soit stable) et que le vide *Fore vaccum* passe en dessous de $8 \cdot 10^{-4}$ avant d'ouvrir l'*analyser gate* (afin de ne pas détériorer le vide IGP). Il est recommandé d'être devant le plasma au moment de l'allumage et d'appuyer sur le bouton RF Off (sur les LED du panneau frontal) en cas de difficulté d'allumage de plus de 3s

II- Vérifier l'état des 4 vides. Exemple de conditions « normales » :

Fore vaccum : $7.8 \cdot 10^{-4}$

Higt vaccum : $2 \cdot 10^{-7}$

Ion get pressure : $1.2 \cdot 10^{-8}$

Vide interface : $2 \cdot 10^0$

I2- On retourne sur l'APEX. Connecter le tuyau en verre qui doit être positionné hermétiquement sur l'injecteur (bien axé, avec une pince).

Pour vider l'Apex de son air, on le « flush » à l'argon avant de connecter le micronébuliseur. Pour cela on monte progressivement le sample gaz à $>1\text{L}/\text{min}$ pendant quelques (~ 10) secondes, puis on le redescend à 0. **Attention le sample gaz, devra toujours être réglé progressivement de façon à ne pas souffler le plasma.**

I3- Vérifier que le nébuliseur ne soit pas bouché. Sinon le changer !

Fiche n°3 – Gain des cages de Faraday ou calibration électronique (une fois par semaine)

- 14- Avant cette étape, on peut faire une **BaseLine** pour mettre à jour le bruit de fond machine. Mais normalement, elle est faite automatiquement lors de la mesure du gain.
- 15- Placer l'Autosampler sur la position *Wash*
- 16- Cliquer sur l'onglet *Detector Calibration* de la fenêtre *Tune* et dans la partie *Faraday Cups* cliquer sur *Gain*. La procédure de gain prend environ 10 minutes.

Fiche n°4 - Réglage de la sensibilité et de la stabilité

NB : SAUVEGARDE : Penser à sauvegarder TOUS les réglages au fur et à mesure dans CHACUN des onglets (et les noter au cas où...). Attention, lorsque le Scan est ouvert, il ne prend pas en compte l'enregistrement. Prendre garde au Read/Set dans l'onglet « Cupconfig » qui permet d'avoir les bons réglages de zoom.

- 17- Cliquer sur *Analyze Gate Valve Open* pour ouvrir la vanne du système de multi-collection, le voyant doit être vert.
- 18- Positionner la cage centrale C sur la masse du fer.
- 19- Charger les différents fichiers correspondant à l'élément à mesurer et aux réglages désirés : dans *cup config* le fichier *.ccf*, dans *inlet system* et *source lenses*, le fichier *.sle* et dans *zoom optic*, le fichier *.zop cf*.
- 20- Ouvrir l'onglet *Inlet System* et ouvrir le fichier de réglage *.sle* qui correspond aux réglages que vous désirez. (Même si le nom du fichier de réglage apparaît en haut, ouvrez le à nouveau car après l'allumage les paramètres ne sont pas les bons.) Attention à une augmentation brutale du *sample gaz* qui peut souffler le plasma.
- 21- Pour faire apparaître le signal de la **solution Inorg Fe** : placer l'Autosampler sur la position du standard et attendre ~1 minute (ce temps dépend de la longueur et de la circonférence du capillaire du microneb, en général c'est plutôt 45s). Cliquer sur l'onglet *Scan Control* de la fenêtre *Tune* et dans la partie *Peak Control* définir la masse à mesurer : Exemple 56.269 pour le Fe (*position de la cage central de la séance précédente*). Puis lancer l'acquisition en appuyant sur *Set*. L'intensité apparaît dans la fenêtre *Chart Recorder* en bas de l'écran dans la fenêtre *Tune*.
- 22- Optimiser grossièrement la **sensibilité**. Les paramètres principaux à régler pour optimiser la sensibilité se trouvent dans l'onglet :
 - a. *Inlet System* :
 - i. *Cool gaz* : on n'y touche surtout pas !!
 - ii. *Aux gaz* (dans la torche ?) : typiquement entre I et I.3, pas plus ! **Attention ne jamais descendre en dessous de 0.6L/min.**
 - iii. *Sample gaz* (Flux nébuliseur) autour de 0.9-1.2 L/min : **réglage très fin !! c'est le paramètre le plus important et de loin, c'est lui qui a le plus d'impact sur le résultat !!**
 - iv. *Add gaz I* (dans l'Apex)
 - v. *X, Y, Z* (position du bloc torche). **Attention pour Z ne pas descendre en dessous de -2,9** (dans la version précédente -0.26).
 - vi. *RF power* : il est tout à fait possible de le faire varier et cela peut changer un peu la sensibilité et la forme des pics. Dans notre cas, il est raisonnable de dire que la valeur se situera quoiqu'il arrive entre **1190 et 1230** avec ce RF et cette

matchbox (toulouse), cela peut changer si on change une des deux parties mais cela sera quasiment toujours dans cette gamme "optimale".

b. *Source Lenses* :

i. *Focus*

ii. *X Defl., Y Defl.*

23- On peut choisir d'ajouter de l'azote au niveau de l'apex :

Vérifier que le circuit d'azote soit connecté à l'APEX et ouvert (tourner les vannes sur les tuyaux si besoin) et que la vis à l'intérieur de la molette sur le boîtier de l'Apex soit tournée au max (position fermée). Tourner alors la molette à son maximum pour connecter l'arrivée d'azote à l'Apex. Pour ajouter de l'azote à l'*Add gaz* il faut tourner la vis à l'intérieur de la molette à l'aide d'un petit tournevis. On quantifie l'ajout de N₂ en tour de vis. Penser à couper le flux de N₂ avant de rallumer le plasma.

NB : D'après les tests de janvier 2009, l'ajout de N₂ n'améliore pas la sensibilité du signal alors que d'après les tests de juillet 2009 elle augmente sensiblement, mais pas la stabilité. En 2011, au LSCE, l'ajout de N₂ s'est avéré nécessaire pour avoir suffisamment de signal. L'ajout de N₂ est nécessaire suivant l'Apex utilisé.

24- Optimiser la **stabilité** tout en essayant de maintenir la sensibilité. C'est la combinaison des 3 flux de gaz (*Aux gaz – Sample gaz – Add gaz I*) qui influence le plus la stabilité du signal. Z peut aussi jouer légèrement voire même *Shape*.

25- **Le signal ne doit pas osciller sur une bande de plus de 2% du signal pour conserver une précision interne acceptable.**

26- **Mesurer le débit**

27- Après ces réglages, sauver le nouveau fichier *.slc* ainsi créé, puis cliquer sur « Break » dans l'onglet *Scan Control*.

28- Une fois les réglages terminés, dans *cup config*, ouvrir le fichier zoom optique créé.

Fiche n°5 - Réglage de la résolution et des collecteurs

- 29- Choisir le bon fichier *.ccf*
 Cliquer sur l'onglet *Cup Configuration* de la fenêtre *Tune*. Si la configuration des cages n'est pas adaptée à l'élément à mesurer, ouvrir la configuration souhaitée *.ccf*. A droite du tableau de positions des cages, cliquer sur *Read* puis sur *Set Collection*, les cages vont se mettre à bouger pour se placer à la bonne position.
- 30- Lorsque les cages sont en place, envoyer l'aiguille dans une solution de **Tune Cr-Ni-Fe**.
- 31- Pour faire un scan : Cliquer sur l'onglet *Scan Control* de la fenêtre *Tune* et dans la partie *Mass Scan*, définir l'échelle de masse adaptée pour le scan (à l'aide de *Start mass* et *End Mass*). Dans la fenêtre *Scan Control* apparaissent les différents signaux pour les cages sélectionnées :

-L4 → 53 Cr
 -L3 →
 -L2 → 54 Fe
 -L1 → 56 Fe
 -C →
 -H1 → 57 Fe
 -H2 → 58 Fe
 -H3 → 60 Ni
 -H4 → 61 Ni

NB : c'était la config matériel LSCE (avec des détecteurs en plus..), il est à noter que sur le Neptune plus du LSCE nous n'avons pas pu mesurer le 61Ni, H3 et H4 ne pouvant être suffisamment écartées.

Les choix *Echo* permettent d'avoir le dernier scan réalisé et celui en cours pour comparaison. Lancer le Scan en appuyant sur *Start*. Choisir dans un premier temps le mode non-intégré avec 100 mesures par scan.

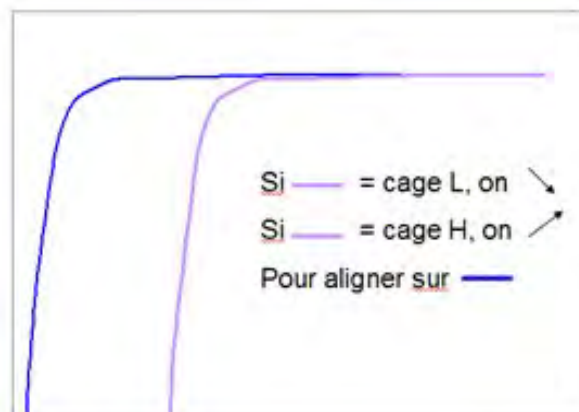
- 32- Régler la résolution (dans le but d'obtenir un beau **plateau avec épaules des pics alignées**) à l'aide des paramètres suivants :
- Dans sources lenses : *Focus*, *Shape* (surtout, qui joue sur la stabilité et sensibilité du signal), *Rot Quad*, *Source Offset* (décale juste le pic), *Foc Quad*, *Rot*, *Quad*, *Focus Offset*, *mastudata plate*.
 - Dans zoom Optic (où on joue essentiellement sur la forme des pics) : *Focus Quad* (joue sur la forme des pics), *Dispersion Quad* (joue sur la position latérale des pics entre eux, càd alignement des plateaux, régler en dernier).

Nb : Il ne faut pas hésiter à agrandir l'échelle des masses pour bien voir la forme des pics.

- 33- Si après le réglage de la résolution les plateaux ne sont pas centrés autour de la cage centrale C, il faut ajuster la position des cages. Pour ajuster la position des cages (si besoin) : Dans l'onglet *Cup Configuration* de la fenêtre *Tune*.

- Dans le cas où une cage basse (*L4*, *L3*, *L2*, *L1*) est décalée sur la droite par rapport à la cage centrale C, il faut diminuer la *Target position*, alors que si elle est décalée sur la gauche il faut augmenter la *Target position*.

- C'est le contraire pour les cages hautes (*H1*, *H2*, *H3*, *H4*). Dans le cas où une cage haute est décalée sur la droite par rapport à la cage centrale C, il faut augmenter la *Target position*, alors que si elle est décalée sur la gauche il faut diminuer la *Target position*.



Ensuite il faut cliquer sur *Set collection* pour déplacer l'ensemble des cages. La valeur de la *Target position* doit être quasiment la même que celle de *Actual position* après le déplacement des cages.

NB : les cages motorisées sont les cages impaires. Lorsqu'on veut bouger uniquement ces cages là on peut cliquer sur advanced.

La cage ne se déplacera pas pour un déplacement demandé $\leq 0.05\text{mm}$.

Méthodes de calcul du déplacement des cages :

- 1) Un déplacement de 0.0045g sur le scan correspond à une modification de 0.08mm de la position de la cage dans l'onglet Cup Config .
 - 2) Technique de la règle : La largeur de la fente des cages est de 1.5mm au LSCE. A Toulouse la fente centrale est large de 1.7mm et les autres de 1.4mm. Avec la règle (que l'on trouve dans les outils du logiciel), on met la largeur du pic 56 à l'échelle 1.5mm et on regarde l'écart qu'il y a entre les deux pics.
- 34- Si besoin, réajuster la résolution puis enregistrer les nouveaux fichiers .sle, .zop et .ccf.
- 35- Pour mesurer la résolution : Réaliser un scan propre en mode intégré avec 150 mesures par scan pendant au moins 10min de manière à obtenir des courbes lissées. Enfin cliquer sur *Break*, imprimer le scan avec toutes les cages représentées dont le signal est normalisé au 56Fe et déterminer la largeur du plateau, $M/\Delta M$ et la position de C (le milieu du plateau).

On doit avoir un plateau de 180ppm et $M/\Delta M = 8000$ sur le 56 Fe, minimum.

Idéalement, un plateau de 200ppm et $M/\Delta M = 11\ 000$ ou plus.

Ces conditions sont généralement obtenues avec une fente HR (Haute Résolution), certaines fentes MR on parfois permis ces performances dans le passé, mais leur largeur actuellement relativement importante rend cela très difficile.

- 36- Régler la position de C pour les mesures : dans l'onglet *Cup Config*, entrer la position de C correspondant au premier **2/5 ou 1/3** du plateau (exemple : si le plateau va de 56.265 à 56.277[u] sur le scan alors la position de C au 1^{er} 2/5 ou 1/3 est à 56.2698 ou 56.269). Cliquer sur *Read* dans la partie *position* et la partie *zoom optic* et enregistrer le nouveau fichier sous le nom *Fer.ccf* (sous le fichier racine des cup config). Faire la modification de la position de C dans les deux fichiers méthode (*FerMR_blankFrancois.met* et *FerMRFrancois.met*) et les sauver sous le même nom.
- 37- **calculer S** (en $\text{V}\cdot\text{ng}^{-1}\cdot\text{min}$ corrigé de l'abondance de l'isotope concerné) et noter les valeurs obtenues. *S est habituellement compris entre 0.3 et 1.0. Si S est anormalement faible, on aura beaucoup de difficulté à mesurer les échantillons faiblement concentrés. Vérifier par le calcul que les signaux seront $> 0.3\text{V}$ sur toutes les masses (surtout le 54) dans tous les échantillons. si certains échantillons ne satisfont pas ce critère, envisager de reporter leur mesure à une autre session en espérant que la sensibilité sera supérieure. Vérifier aussi, par le calcul, que les signaux seront tous $< 50\text{V}$ (au dessus c'est pas bon pour les détecteurs et en plus la machine ne mesure pas).*

Fiche n°6 – Tests de précision interne et externe

- 38- Mesure de la **précision interne du rapport brut** : Avec la **solution Inorg**, lancer une acquisition manuelle pour obtenir le I SE relatif sur le rapport 57/54 brut. Pour cela lancer l'acquisition à partir de la fenêtre *méthode* (accessible depuis le menu *Neptune Software*) dans laquelle aura été ouverte la méthode prévue à cet effet (*MethodeFE.ccf*). On clique sur *data display* pour voir les valeurs.

Attention le fichier donne les valeurs en % !

On doit avoir : $ISE \leq 4.10^{-5}$

NB : cette valeur est définie comme seuil puisque pour $ISE > 4.10^{-5}$, l'erreur propagée sur le $\delta^{56}\text{Fe}$ est supérieure à 0.1‰ (2SE) soit supérieure à la précision externe tolérée (il s'agit ici d'un objectif que nous nous sommes fixés arbitrairement, disons que si on ne l'atteint pas c'est qu'on fait moins que ce qu'on pourrait, c'est dommage).

- 39- Mesure de la précision externe et contrôle de la stabilité du f_{inst} : lancer une séquence alternant la mesure d'IRDS et d'HDS avec **6 HDS** au moins.

On doit avoir : $2SD \leq 0.09 \%$ sur le $\delta^{56}\text{Fe}$ et le f_{inst} ne doit pas montrer de tendance monotone

NB : cette valeur référence correspond à la précision externe obtenue sur 40 mesures d'HDS le 12nov2008 (cf Lacan et al. 2008)

- 40- Vérifier également chacun des signaux. Habituellement, sur les HDS, on a :

	min	max
53 Cr	2 e-4 V	3.5 e-4 V
54 Fe	0.5 V	1.2 V
56 Fe	9 V	18 V
57 Fe	5.5 V	12 V
58 Fe	3.5 V	7.5 V
60 Ni	2.5 e-4 V	8e-4 V
61 Ni	2.5 e-5 V	1.3 e-4 V

(résultats basés sur l'ensemble des sessions réalisées entre août 2008 et octobre 2011)

- 41- Vérifier également les variations des IRDS (automatisé dans onglet Fnat des dernières feuilles de traitement). Pour cela il suffit de regarder les variations du $\delta^{56/54}\text{Fe}$ de l'IRDS par rapport à celui obtenu lors de la mesure précédente. Des tests réalisés en novembre 2011, ont montré que si ce rapport varie de plus de 0.9%, alors le $\delta^{56/54}\text{Fe}$ de l'échantillon varie de 0.1 ‰. Il ne faut donc pas que le $\delta^{56/54}\text{Fe}$ de l'IRDS varie de plus de » 0.9% d'une mesure à l'autre.

- 42- Ne pas hésiter, en cas de doute, à réitérer les mesures d'HDS .

Si la résolution, ISE, le 2SD et le f_{inst} sont correctes, préparez-vous à lancer les mesures d'échantillon.

Fiche n°7 – Avant le lancement d'une séquence de mesure

NB : enregistrer à nouveau la méthode juste avant de lancer la séquence

- 43- vérification du niveau des blancs dans le bécher *wash* et dans les béchers *blancs*. Les séances précédentes ont montré des signaux compris dans les intervalles suivants :

53 Cr : 0.03-0.12 mV

54 Fe : 0.4-3.5 mV

56 Fe : 1-23 mV

57 Fe : 0.2-3.5 mV

58 Fe : 0.6-35 mV

60 Ni : 0.03- 2 mV

61 Ni : 0.005-0.07mV

Si les blancs sont trop élevés :

1- changer les solutions de nitrique puis les béchers eux-mêmes si cela n'a pas suffit.

2- Laver la machine en HNO₃ 0.8M pendant 1h (à ajuster).

3- ou utiliser un mélange 2/3 HNO₃ (0.5M) 1/3 HCL

- 44- Mesure du takeup time et de son volume correspondant (volume consommé entre l'instant à laquelle l'aiguille entre dans le bécher et l'instant à laquelle le signal maximum est détecté). Il permet d'estimer le volume nécessaire pour faire un scan.

- 45- Mesurer les temps de pompages à chaque étape de la méthode pour un échantillon (twash, t wash incompressible, t échantillon ou blanc, ttotale). Prévoir les volumes nécessaires dans le bécher wash, dans les béchers blanc, dans le bécher IRDS pour l'ensemble de la séquence. En déduire à quel moment il faudra ravitailler chacun de ces béchers.

NB : volume des récipients : Godet à fond croisillon : 2.7 ml ; Cylindre PTFE CETAC (bécher *wash* LMTG) : 20 g ; Bouteille HDPE (bécher *standard*) : 16g ; Bouteille coupée renversée (bécher *blanc*) : 29g (**Pour ces bouteilles, faire bien attention à leur position, le passeur peut s'accrocher**).

- 46- Mesure définitive du débit et du signal dans la solution de Tune Fe; re-calcul de S. Calculer alors les volumes de reprises pour chaque godet échantillon et chaque bécher standard. Pensez à prévoir les volumes de scan nécessaires (cf ci-dessous). Si besoin aller en salle blanche compléter ces volumes de reprise.

- 47- Scanner les godets si nécessaire. Tous les godets doivent subir un scan avant la mesure de manière à s'assurer que toutes les mesures seront comprises entre **0.2V et 40V**, ni plus ni moins ! (attention ne pas dépasser 40V, il peut y avoir une augmentation de la sensibilité au cours du temps, et un signal trop proche de 50V voir supérieur détériorerait les cages). Le temps de scan sera très légèrement inférieur (de 5-10s) à l'*uptake time* mesuré précédemment. Les scans doivent être archivés avec toutes les masses, donc au moins 2 échelles différentes (pour les signaux de l'ordre de 10V ceux de l'ordre de 0.5V ou moins). Pour les archiver, les imprimer (papier ou pdf) **Si un scan montre un signal supérieur à 40V**, diluer à nouveau l'échantillon correspondant.

Fiche n°8 – Réalisation et lancement de la séquence de mesure

- 1- Sauver à nouveau (au cas où) le fichier *.ccf* sous le nom *fer.ccf* (après avoir actualisé les valeurs du *zoom optic* en cliquant sur *read* dans la fenêtre et la position choisie de C).
- 2- Ouvrir les 2 fichiers méthodes (*FerMR_blankFrancois.met* et *FerMRFrancois.met*) et vérifier que la position de C a été actualisée. Si ça n'a pas été fait, modifier et sauver ces fichiers sous le même nom.
- 3- Dans la fenêtre *séquence* du menu *software Neptune* ouvrir une séquence analogue à celle à réaliser. La sauver sous un nouveau nom.

NB : Le plus important est que la position des lignes BLK (en bleu, correspond aux blancs) et des lignes SMP (en vert, correspondant aux échantillons et standards) ne soit pas à modifier. S'il faut faire des modifications de cet ordre, préférer des copier/coller de ligne à des création de nouvelles lignes, un tas de paramètre étant déjà configurés dans les lignes préexistantes spécifiquement à un BLK ou à un SMP.

- 4- Remplir la colonne *Sample ID* avec la succession des runs (leur nom) qui composera la séquence. Dans cette séquence, les notions suivantes doivent être respectées :

- chaque échantillon ou standard doit être encadré par un blanc (noté « blc »). Les échantillons ou standard correspondront donc tous à des numéros de lignes paires.

- la séquence doit commencer et terminer par une calibration

NB : Pour une mesure de composition isotopique par DS, une calibration correspond à la mesure de 3 HDS encadrées avec des IRDS. On a donc sur les lignes paires la succession de : IRDS-HDS-IRDS-HDS-IRDS-HDS-IRDS.

- Chaque échantillon doit être encadré par un standard (en l'occurrence IRDS pour la mesure de CI par DS). (Exemple : si l'échantillon se trouve à la ligne I2, un IRDS devra se trouver en ligne I0 et en ligne I4).

- Régulièrement il faut vérifier la justesse et la précision externe. Pour la mesure de CI par DS, on mesure un HDS toutes les 80 minutes, soit une tous les 2 échantillons (pour 13 min de mesure d'un échantillon avec son blanc et idem pour un IRDS).

Soit 2 échantillons, 1 HDS, 2 ech, 1 HDS...

- pour des mesures de concentration de Fe par dilution isotopique, il n'est pas nécessaire d'utiliser autant de standard (cf. séquence de janv09). On utilise uniquement le f_{inst} des standards pour corriger du biais de masse. On peut placer un standard (IRDS) tous les 3 échantillons et placer des Hématites (HDS) aléatoirement dans les emplacements échantillons pour contrôler la validité de la mesure.

- 5- Un fois la colonne *Sample ID* saisie, vérifier que:

- la colonne *Sample Type* attribue correctement un statut de *BLK* aux blancs et de *SMP* à tout autre type de run.

- la colonne *Method File* attribue bien la méthode *FerMR_blankFrancois* aux blancs et *FerMRFrancois* aux autres runs. Si ce n'est pas le cas il faut aller chercher individuellement pour chaque run (à l'aide de parcourir) la méthode voulue !

- la colonne *TuneParameter* comporte sur toutes les lignes le nom du fichier *.sle* réalisé à la fin des réglages. (Exemple : *FeconeX_ApexMRI11Juin09_13h.sle*) Pour inscrire un fichier identique dans toutes les lignes on peut aller chercher le fichier *.sle* au niveau de la cellule de tête de colonne.

➤ la colonne *Status* doit contenir la mention *enable* à toutes les lignes. Ce *status* mentionne que le run est « à réaliser ». Si une portion de la séquence est déjà passée, il faudra mettre aux lignes correspondantes le statut *disable*.

➤ remplir les colonnes *RackPos.* et *RackVial.* avec les positions choisies pour chaque bécher standard/blanc et chaque godet. **Bien vérifier que tout est ok !**

NB : Pour un autosampler Cetac ASX-100, la RackPos. «0» correspond aux emplacements (dits RackVial.) qui sont directement creusés dans la plateforme tournante de l'autosampler et qui sont au nombre de 14 (5 gros et 9 petits). Alors que la RackPos. «1» correspond aux emplacements qui sont sur la plaque amovible qui s'insère sur la plateforme de l'autosampler (24 RackVial.).

➤ remplir la colonne des *TakeupTime* (en s). Pour les runs autres que les blancs c'est le *TakeupTime* mesuré précédemment (~50s). Pour les blancs le *TakeupTime* est choisie très long pour laisser le temps à la machine de continuer à se laver avant un blanc (on choisit 260s). C'est un moyen d'économiser de la solution *wash* avec de la solution *blanc*.

NB : le TakeupTime saisi dans la séquence représente le temps entre l'instant à laquelle l'aiguille entre dans la solution à mesurer et l'instant à laquelle l'acquisition de la mesure commence.

➤ remplir la colonne des *WashTime* (en s).

NB : le wash time représente le temps dans laquelle l'aiguille reste dans le bécher wash juste avant le run. Cette étape de wash est précédée par une autre étape de wash systématique dont le temps est incompressible (~20s) à chaque sortie de bécher autre que le bécher wash (bécher échantillon, standard ou blanc).

ATTENTION : LE RINCAGE EST UNE ETAPE CRUCIALE. un peu longue et frustrante, si elle est insuffisante, bye bye sample...

Après un blanc, pas besoin de rincer, mais après un sample ou standard, il faut bien rincer. Le rinçage est donc constitué de la somme du temps de wash et du temps d'uptake qui peut être volontairement allongé. En tout le rinçage doit être au minimum de 250 secondes (par exemple : uptake=260, soit 60 d'uptake réel et 200 de rinçage + 10 seconde de wash incompressible + 40 seconde de wash prescrit.

➤ vérifier la continuité de la numérotation incluse automatiquement dans les *Filename*. Pour la réactualiser, clique sur la cellule en tête de colonne des *filenames* et choisissez l'option *fill down* (à vérifier).

6- Dans un onglet en haut de la fenêtre *séquence*, choisir ou non l'option *switch off plasma at end*.

NB : il semblerait que cette commande bugue parfois. Par conséquent, dans le cas où l'on choisit l'arrêt automatique du plasma à la fin de la séquence, il faudra quand même aller vérifier rapidement que le plasma soit bien éteint, mais surtout éviter que l'analyser gate reste ouvert trop longtemps !

7- **Vérifier minutieusement et sauver la séquence.** La fermer puis la rouvrir. (Cela permet une actualisation du schéma de l'autosampler.)

La séquence est prête à être lancée !

8- Placer minutieusement les bécchers/godets à leur emplacement prédéterminé. Placer des calles si besoin sous les godets et bécher du *Rack 0* (ou ceinture en parafilm). Réajuster si besoin la hauteur de l'aiguille.

- 9- Lancer la séquence : cliquer sur le triangle vert en haut de la fenêtre séquence pour lancer la séquence de mesure.

Une boîte de dialogue s'ouvre et vous demande si vous êtes sûr de vouloir lancer la séquence alors que le fichier .ccf (configuration des cages) a été modifiée. Cliquer sur **Oui**. Cependant, d'après Jérôme, cela n'est pas systématique et pour éviter cela il suffit de rouvrir toutes les méthodes utilisées dans la séquence après avoir terminé les modifications sur les cages et de les sauvegarder.

Une autre boîte de dialogue apparaît vous demandant sous quelle forme vous désirez obtenir les données. Choisir une sortie en fichier Online ASCII Export (coché le 2^{ème} carré), qui permet la création des fichiers .exp qui seront lisibles sur tout tableur.

Pour une séquence très longue, envisager une interruption après 20h maximum de mesure (**à faire assez régulièrement**). Refaire un tuning rapide (optimisation de la sensibilité et stabilité du signal), remesurer la résolution, vérifier la position de la masse centrale, remesurer le débit. Cette étape ne prend que 30 min et permet souvent de retrouver la stabilité initiale atteinte (les réglages ont tendance à bouger légèrement sur une longue durée). Elle permet aussi de détecter une usure des fentes (déplacement virtuel de la position de C et augmentation/diminution anormale de la sensibilité).

NB : a priori le débit ne bouge pas, c'est surtout le réglage stabilité et RESOLUTION. En outre les variations de C semblent dues à l'usure des fentes mais surtout à la variation des plateaux. D'après Jérôme, le champ magnétique ne varie pas tant que ça, voire pas du tout, et il ne serait pas la cause des variations de C.

→ Les données issues de la séquences apparaissent dans `\Data\nomSequence_date_n°.exp`

→ **Noter tout problème éventuel.**

Fiche n°9 – interruption de la séquence

1. On interrompt la séquence lors de l'ouverture du capot de l'autosampler (pour recharger les béciers en solutions par exemple). L'ouverture se fera préférablement via le soft, à la main en cas de force majeure.
2. 2 façons :
 - Attendre la fin d'un run blanc, i.e., que la ligne BLK dans la séquence soit passée du rouge au bleu. Cliquer alors sur le bouton stop (bouton carré rouge) dans la barre en haut de la fenêtre *séquence*. Aller dans la fenêtre *Tune* et commander à l'aiguille d'aller dans le bécier *wash*. Vérifier qu'au lieu d'aller dans le bécier prévu par la séquence elle aille effectivement dans le bécier *wash*. Si ça n'est pas le cas ouvrir immédiatement le capot du passeur (ce qui stop la séquence automatiquement). Attendre patiemment que le schéma de l'autosampler, dans la fenêtre *Tune*, indique que l'aiguille se trouve dans le bécier *wash*.
 - Faire une pause au moment de l'entrée dans un blanc. Le seul inconvénient est qu'à la reprise, le blanc mesuré se fera dans le wash (donc pas de mesure du blanc) mais la procédure est plus simple et est surtout plus sûre.
3. Si besoin intervenir sur les béciers/godets dans l'autosampler.
4. Modifier la séquence :
 - enregistrer la séquence sous un nouveau nom.
 - modifier les *status* des runs déjà effectués : choisir *disable*
 - s'assurer que les runs qui n'ont pas été effectués et/ou finalisés affichent le statut *enable*

NB : un run qui n'est pas encore finalisé n'a pas encore produit de fichier .exp correspondant.

 - modifier aussi le *status* du dernier blanc effectué : mettre *enable*. Ce blanc doit être refais pour que le run *SMP* suivant soit correctement encadré.
 - vérifier la numérotation des *filenames*.
 - vérifier rapidement tout le contenu des autres colonnes.
 - enregistrer cette nouvelle séquence.
 - la fermer et la rouvrir.
5. Cliquer sur le triangle vert pour lancer la séquence.

Fiche n°10 – Arrêter le Neptune

En Mode Apex

- 1- Appuyer sur le bouton *Analyze Gate Open* pour fermer la vanne (dans la fenêtre Tune).
- 2- Laisser en rinçage dans HNO₃ pendant 5 minutes.
- 3- Laisser en rinçage dans eau MQ pendant 2 minutes.
- 4- Si utilisation d'azote : Baisser le flux d'azote à 0 en tournant la vis sur le boîtier de l'Apex (dans le sens anti-horaire jusqu'à la butée). Tourner également la molette.
- 5- Mettre dans l'air pendant 2 minutes.
NB: tout ça peut être inclus à la fin de la séquence
- 6- Eteindre l'Apex.
- 7- Dans la fenêtre *Start and Stop Plasma* (menu déroulant à gauche de l'écran dans la fenêtre Tune) appuyer sur *Off*.
- 8- *Si et seulement si Jérôme l'a demandé : HV off sinon non !*
- 9- **Déclipser la pompe péristaltique.**
- 10- **Fermer les vannes des tuyaux de gaz de l'APEX**
- 11- Eteindre les lumières.
- 12- Fermer la salle à clef.

Fiche n° 11 – Traitement des données

Fichiers nécessaires et à prévoir au moment de la mesure :

- *fichier traitement.xls ;*
- *macro PERSO.xls*

- 1- copier le fichier traitement.xls
- 2- coller et renommer traitementI.xls
- 3- ouvrir le fichier traitement.xls (il doit toujours s'appeler ainsi)
- 4- supprimer les onglet blancs et échantillons
- 5- ouvrir la macro perso et l'activer
- 6- ouvrir les fichiers à partir d'excel (les ouvrir dans l'ordre du plus vieux au plus récent), d'abord blancs puis ensuite les échantillons
- 7- dans chacun d'entre eux on fait **CTRL J** (ils sont collés dans traitement.xls)
- 8- dans modèle, on copie tout à **partir de la cellule KI**
- 9- sélectionner tous les onglets échantillons et faire **CTRL K**, la feuille modèle est copiée dans chaque onglet, puis mettre à jour à l'aide de la touche **F9**.
- 10- Dans les onglets IRDS, faire **CTRL O**.
- 11- Dans les onglets échantillons faire **shift+F9** puis **CTRL O**.
- 12- Dans les cellules où la police est rouge, remplacer les valeurs par celles correspondant à chacun des échantillons.
- 13- **F9** pour actualiser

Documents supplémentaires :

2) Présentation du Logiciel :

I.1- Les fenêtres de contrôles :









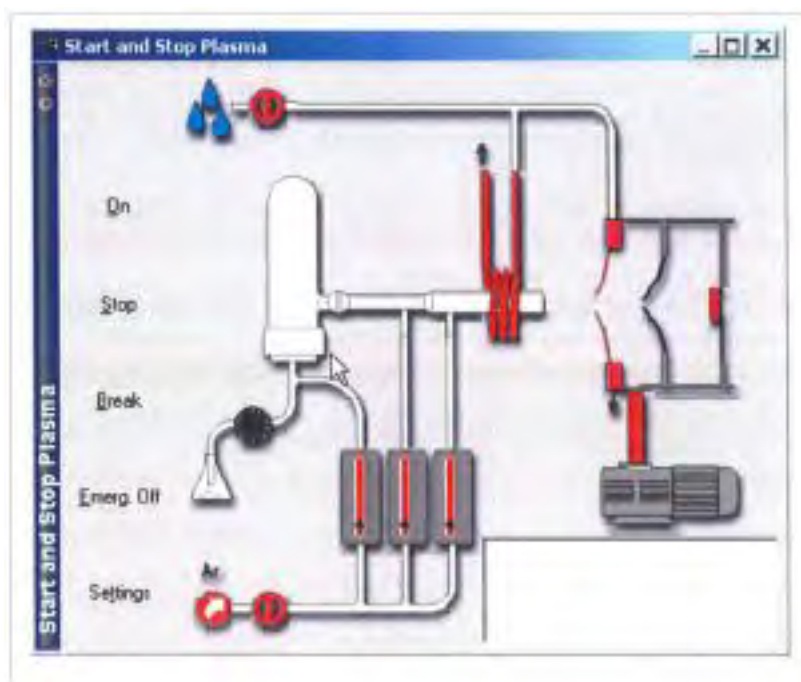
 Acquisition	Application de transfert de données entre les diverses applications du software.
 Tune	Application donnant accès à la plupart des contrôles des paramètres instrumentaux (Source ICP , lentilles de transfert, fenêtre de scan, zoom optics, configuration des cages, calibration de détecteurs).
 Method Editor	Ce programme définit les paramètres de collection des données. Il prend en charge les informations nécessaires à l'acquisition (détection du pic, sélection des isotopes, correction d'interférences,...).
 Sequence	Application permettant l'analyse automatique de plusieurs échantillons.
 Evaluation	Application permettant d'évaluer les données, de reporter les résultats selon le format souhaité et d'exporter les données brutes vers une autre application.
 Executive	Application donnant accès à des paramètres de base du hardware et de la configuration de l'instrument.
 Diagnostic	Application permettant l'accès à tous les contrôles sans restriction.
 PCL	Application de développement de script PCL.

Table 1 : Fenêtres de contrôle du logiciel ThermoFisher Neptune

I.2- Start and Stop plasma :

Cette fenêtre permet de démarrer la procédure automatique d'allumage du plasma. Elle donne également accès aux paramètres d'allumage du plasma (settings : débits de gaz, rampe,...)



I.3- Inlet System :

Cette fenêtre donne accès à l'optimisation des paramètres ICP : position X, Y, Z de la torche, gaz, pompe péristaltique, générateur RF.

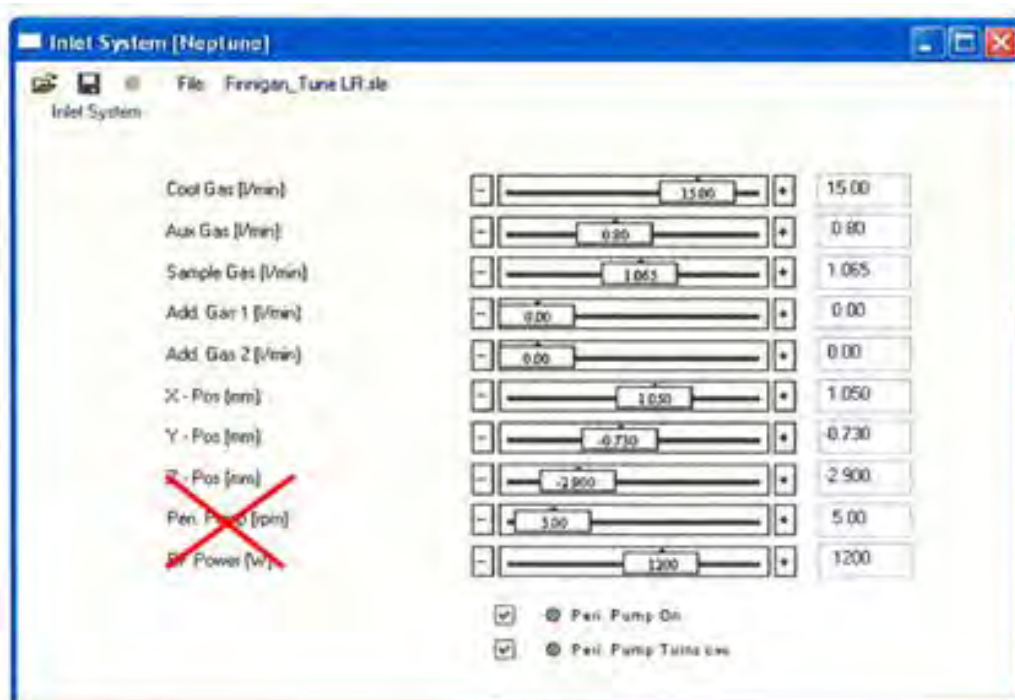
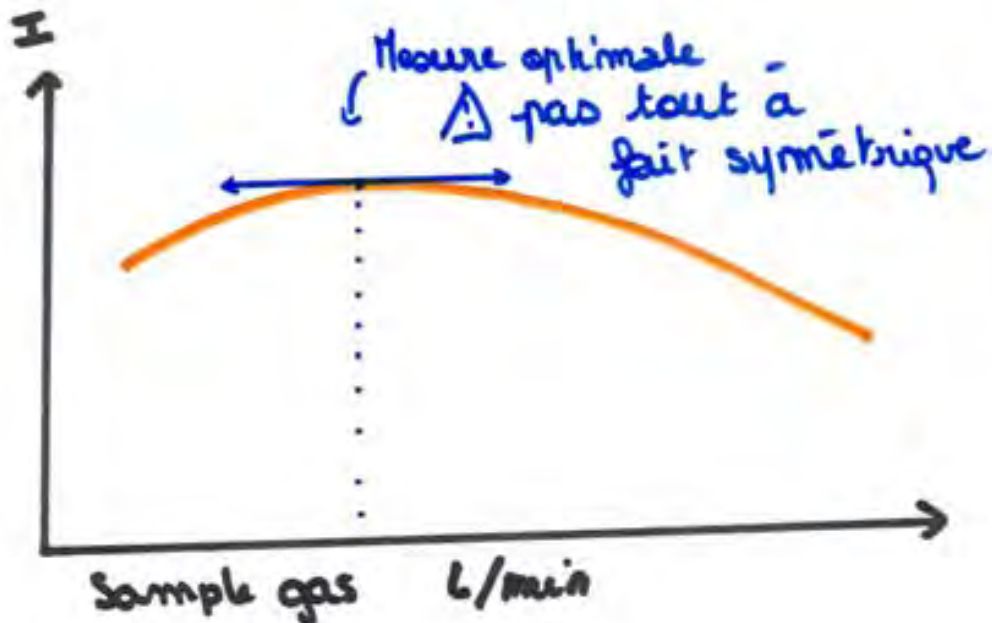


Figure 8 : Fenêtre 'Inlet System'

NB :

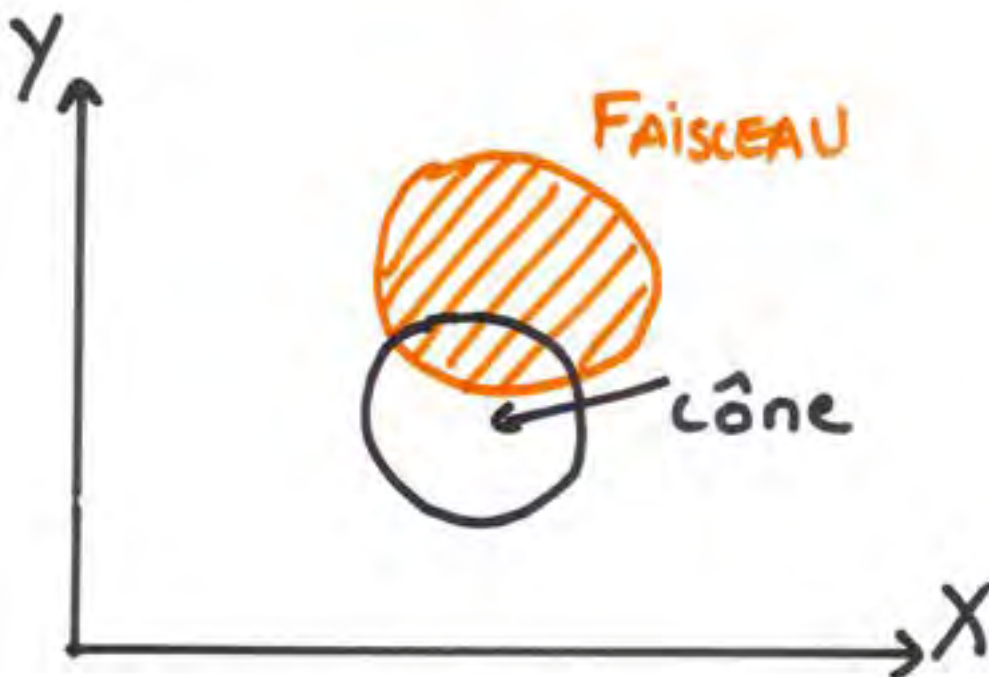
- Ne pas dépasser la position -2.9 mm pour Z, sinon la torche est trop proche du plasma. D'après Manu (Isotrapik), c'est la position optimale. Et d'après Jérôme, Cela dépend de la matchbox et de sa position donc cette valeur n'est pas identique pour tous tout le temps.

- Ne pas toucher à Peri. Pump!
- RF power : il est tout à fait possible de le faire varier et cela peut changer un peu la sensibilité et la forme des pics. Dans votre cas il est raisonnable de dire que la valeur se situera quoiqu'il arrive entre **1190 et 1230** avec ce RF et cette matchbox (toulouse), cela peut changer si on change une des deux parties mais cela sera quasiment toujours dans cette gamme "optimale".
- **Idéal, affiner chacun des paramètres un par un, et répéter 3 x la boucle.**
- **TOUJOURS COMMENCER PAR SAMPLE GAS (étape la plus longue)**



- Les paramètres X, Y permettent de déplacer le faisceau, le but étant bien le centrer sur les cônes de façon à avoir un maximum de signal.

Attention, suite à ces réglages, il faut rejouer sur le *sample gas* de façon à stabiliser le signal.



1.4- Source Lens :

Cette fenêtre donne accès aux réglages des lentilles de transfert :

- L'extraction des ions est **toujours effectuée à une tension de -2000V**.
- **Le réglage du Focus dépend de la valeur du *sample gas***. En effet, *Sample gas* va jouer sur la taille des gouttes donc sur l'ionisation. Le Focus joue sur la taille du faisceau. En fonction de l'ionisation, les ions vont arriver avec une vitesse différente, donc il faudra refocaliser. Par conséquent, à chaque fois qu'on joue avec le Focus il faut rejouer avec le *sample gas* et donc trouver **le juste milieu entre les deux paramètres**.
- *X Defl* et *Y Defl* jouent sur la déflexion du faisceau d'ions selon les axes horizontal (X) et vertical (Y). Les effets d'une modification de ces paramètres sont purement géométriques. Ici il suffit de trouver le juste milieu géométriquement.
- *Shape* permet de faire coïncider la forme du faisceau ionique avec la forme de la fente d'entrée (rectangulaire). Ce paramètre va alors influencer sur la forme des pics. Lorsque le faisceau arrive au niveau du *Shape Quad*, il a une forme elliptique, et on veut le faire rentrer dans une fente rectangulaire. Le but ici va être de dilater ou de rétrécir le faisceau de façon à ce qu'il rentre parfaitement. Cependant il ne s'agit pas d'une ellipse parfaite (en réalité ça a plutôt la forme d'une patate..), et pour qu'elle rentre bien dans la fente rectangulaire il va falloir la faire pivoter avec le paramètre suivant.
- *Rot Quad 1* agit sur la rotation du faisceau (image source sur la fente d'entrée). **Rot Quad et Shape sont étroitement liés**.
- *Source offset* est un réglage utile lors de l'installation de l'instrument uniquement.
- Le bouton « *Guard Electrode* » permet d'activer la contre-électrode. ON : mise à la masse ; OFF : potentiel flottant (Il faut que la case soit verte car sinon pas de signal).
- Le contrôle de la haute tension (HV), de l'ouverture/fermeture de la vanne de l'analyseur (Analyser Gate) et de la résolution (LR, MR ou HR) sont également disponibles.

NB : contrairement aux réglages Inlet system où il faut patienter un peu, ici les réglages sont rapides.

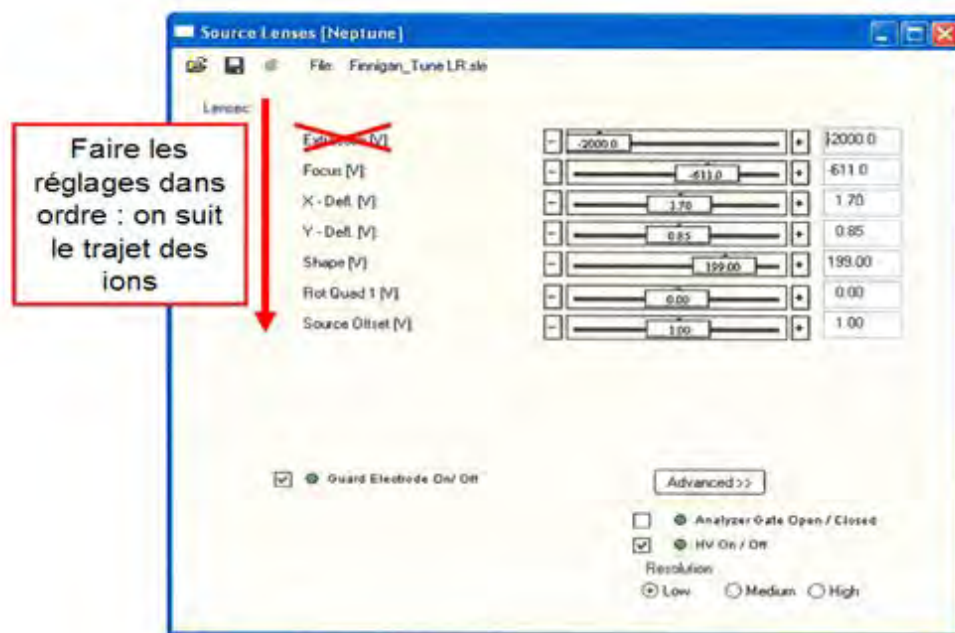


Figure 9 : Fenêtre 'Source Lenses'

1.5- Scan control :

Cette fenêtre permet de contrôler les paramètres de scan en mode électrostatique (peak control) ou en mode magnétique (mass scan).

Le peakcenter permet d'enregistrer la calibration en masse contrairement au peakscan qui n'enregistre pas la nouvelle position du pic détecté.

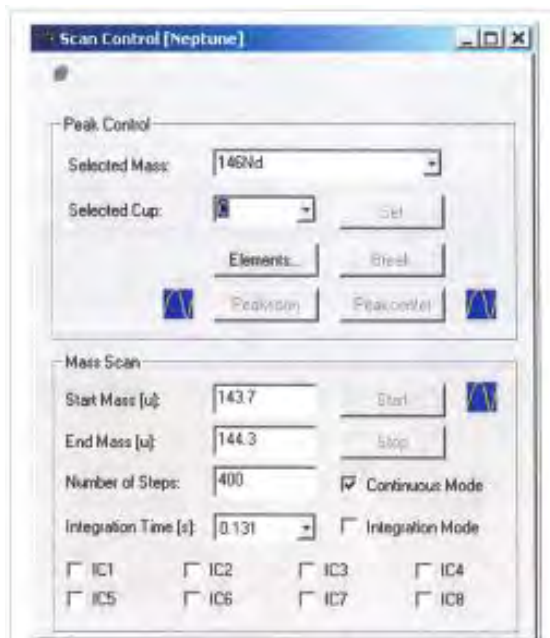


Figure 10 : Fenêtre 'Scan Control'

1.6- Zoom optics :

Cette fenêtre permet de contrôler la focalisation (forme du pic) et la dispersion (superposition des pics) du faisceau ionique en utilisant les lentilles situées avant et après l'aimant.

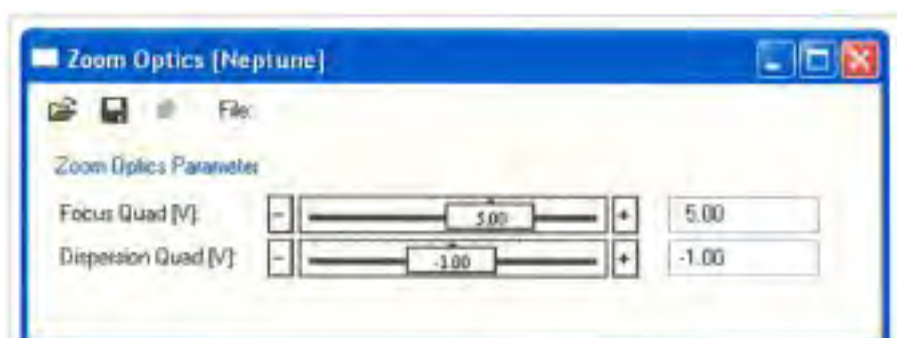


Figure 11 : Fenêtre 'Zoom Optics'

1.7- Cup configuration :

Cette fenêtre permet d'assigner la masse d'un isotope à un détecteur. Elle permet également d'ajuster la position des cages de Faraday. Uniquement les cages ayant un chiffre impair (L3, L1, H1 et H3) sont motorisées. Les cages portant le chiffre pair (L4, L2, H4 et H2) peuvent être poussées ou tirées par les cages impaires. Des sous-configurations ayant des valeurs de zoom Optics différentes peuvent être créées.

Ici il est essentiel de définir les pics et être sûr qu'il s'agisse des bons pics, et de les centrer dans les cages, afin d'avoir tout le signal.

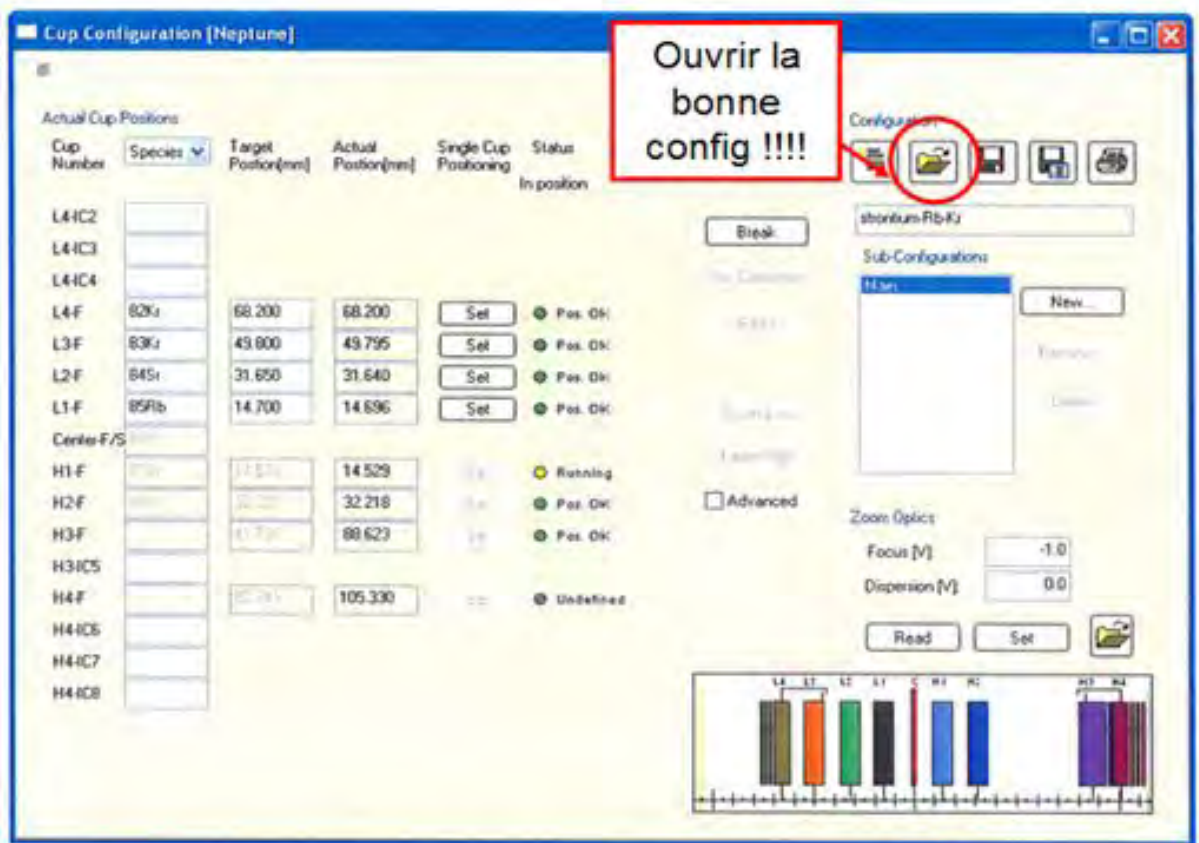


Figure 12 : Fenêtre 'Cup configuration'

I.8- Center Cup :

Cette fenêtre permet d'activer/désactiver le multiplicateur d'électron (SEM). Par défaut, la cage de Faraday centrale (FAR) est activée. L'optimisation du RPQ est également possible : Decelerator permet de ralentir les ions et donc de jouer sur leur focalisation. Suppressor permet d'ajuster la puissance du RPQ.



Figure 13 : Fenêtre 'Center Cup'

1.9- Detector calibration :

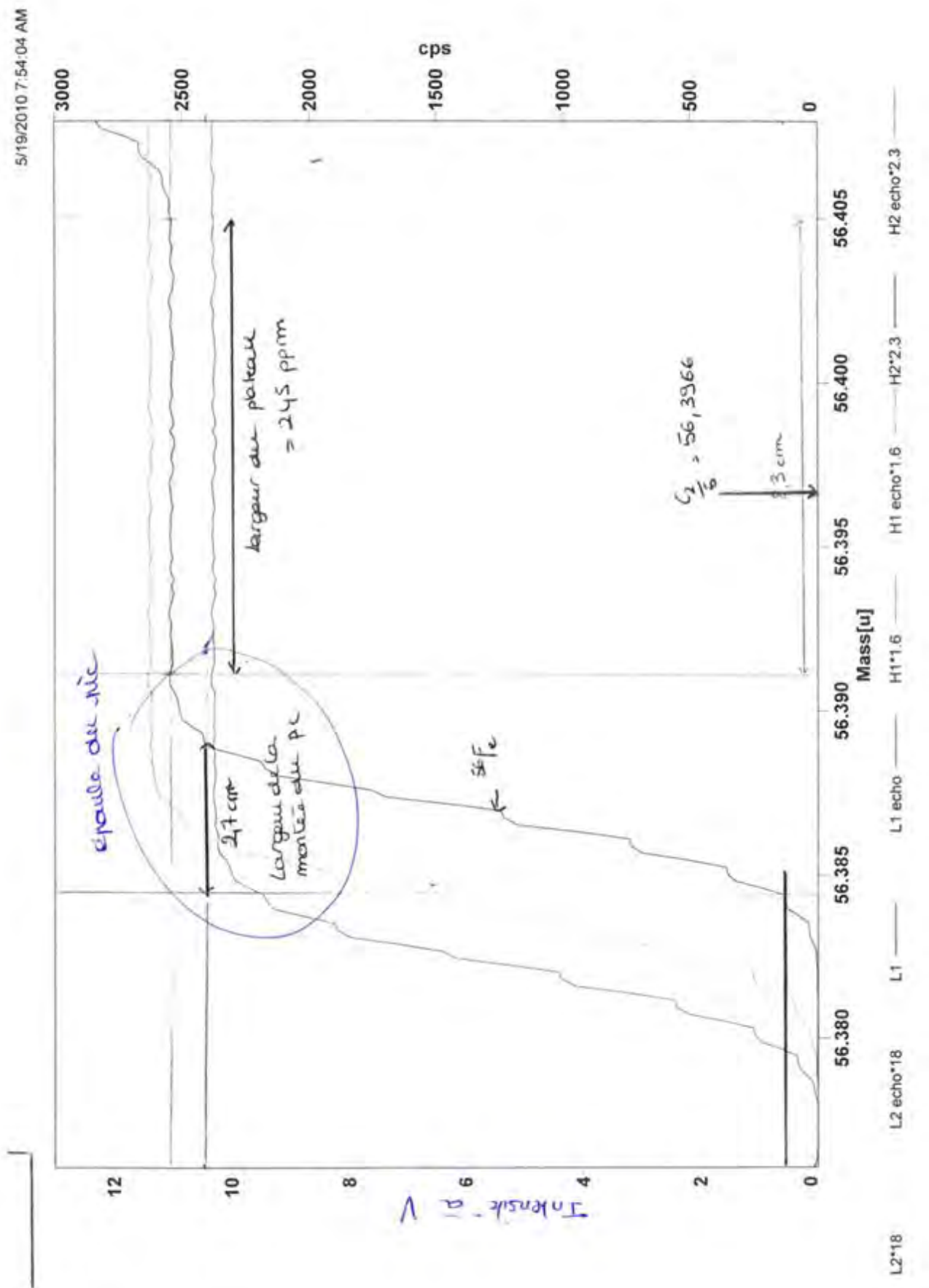
Cette fenêtre permet d'accéder aux routines de calibration des détecteurs : gain et bruit de fond électronique des amplificateur des cages de Faraday, plateau, bruit de fond électronique et rendement du SEM.



3) Comparaison des réglages précédents :

Session	Strasbourg mai 2010	LSCE octobre 2011	Toulouse AR 2009
date	Wed, 19-May-2010 05:33:46PM	Thu, 13-Oct-2011 12:52:36PM	Thu 27-Aug-2009 11:49:25PM
Extraction[M]:	-2000	-2000	-1902.3
Focus[M]:	-624.3	-613.6	-681
Source Quad1[M]:	248.7	248.7	248.7
Rot-Quad1[M]:	-2.4	9.3	6.7
Foc-Quad1[M]:	-15.2	-19.4	-19.4
Rot-Quad2[M]:	-12.3	0.1	-5.7
Source Offset[M]:	7	-1	9
Matsuda Plate[M]:	-0.5	-0.7	17
Cool Gas[l/min]:	15.4	15.5	15.1
Aux Gas[l/min]:	0.7	0.8	0.7
Sample Gas[l/min]:	1.3	1	1.1
Add Gas[l/min]:	0.4	0	0.2
Org Gas[l/min]:	0	0	0
Operation Power[W]:	1303.5	1300.1	1300.1
X-Pos[mm]:	1.4	-2.5	-0.1
Y-Pos[mm]:	-3.3	-4.4	1.8
Z-Pos[mm]:	-2.5	-3.7	-0.3
Ampl.-Temp[°C]:	47.72	47.07	47.36
Fore Vacuum[mbar]:		1.99E-03	
High Vacuum[mbar]:		2.61E-07	
IonGetter-Press[mbar]:		1.24E-08	
Measurement started	(Software version: 3.2.0.14)	(Software version: 3.2.1.7)	(Software version: 3.2.0.0)
Move Cup L4 to Position	53 83.388	53 74.806	53 85.44
Move Cup L3 to Position			
Move Cup L2 to Position	54 51.861	54 51.15	54 54.69
Move Cup L1 to Position	56 10.555	56 10.705	56 10.66
Move Cup H1 to Position	57 11.63	57 15.201	57 11.63
Move Cup H2 to Position	58 33.509	58 38.52	58 35.501
Move Cup H3 to Position	60 84.288	60 79.42	60 78.958
Move Cup H4 to Position waiting for parameter ramps...	61 100.782		61 103.187
Low Cup Motor Position	started	started	started
High Cup Motor Position	started	started	started
Low Cup Motor Position	ok	ok	ok
High Cup Motor Position	ok	ok	ok
Parameter Ramps	done	done	done
Autosampler	done	done	done

4) Exemple de calcul de Résolution :



Rot Quad			
Source Offset			
Foc Quad			
Rot			
Quad			
Focus Offset			
mastudata plate			
Focus Quad			
Dispersion Quad			
33 Positionnement des cages			
34 résolution choisie ? sauvegarde .sle, .zop et .ccf			
35 mesure Résolution largeur plateau C1/3 ou C2/5			
36 réglage position C sauvegarde Fe.ccf modif C dans FerMR_blankFrancois. modif C dans FerMR_Francois.met + sauv			
37 calculer S signaux > 0.3V ? signaux < 50V ?			
Fiche n°6 : Tests de précision interne et externe			
38 Solution Inorg Fe acquisition 1SE < 4e-5 ?			
39 séquence 6HDS 2SD < 0.09‰ ? finst monotone ?			
40 Signal 53 Signal 54 Signal 56 Signal 57 Signal 58 Signal 60 Signal 61			
41 variation IRDS < 0.9%			
42 critères ok ?			
Fiche n°7 : avant le lancement d'une séquence de mesure			
43 blanc s 53Cr blanc s 54Fe blanc s 56Fe blanc s 57Fe blanc s 58Fe blanc s 60Ni blanc s 31Ni blanc s ok?			
44 take up time Volume take up			
45 t wash t wash incompressible t ech t blanc t total Volume ok ? quand faut-il recharger?			
46 débit final Signal ds Inorg S Volumes reprise			
47 Scan godets entre 0.2 et 40V? temps de scan ? archivage scan ?			
Fiche n°10 : arrêt machine			
1 Analyzer Gate Open			
2 rinçage HNO3 pdt 5min			
3 rinçage mQ pdt 2min			
4 baisser azote			
5 air pdt 2 min			
6 éteindre Apex			
7 Start and Stop plasma			
8 HV off			
9 declipser pompe			
10 Fermer vannes apex			
11 Eteindre Lumières			
12 Fermer la salle à clé			

CHECK LISTE SEQUENCE NEPTUNE Fe**Lieu de mesure :****date :****Opérateur :**

	ok?	Commentaires / Notes / valeurs
Fiche n°8 : Réalisation et Lancement de la séquence de mesure		
1		actualisation zoom optique actualisation position C sauv fer.ccf
2		ouv FerMR_blankFrancois.m et ouv FerMR. Francois.met verif position C
3		ouv et sauv séquence nouveau nom?
4		Sample ID blcs = lignes impaires? calib en fin et début seq ech encadré / std? 1HDS ts les 2 ech?
5		colonne SampleType Method File TuneParameter Statuts RackPos TakeupTime WashTime numérotation dans FileName
6		switch off plasma at end
7		Check up séquence + SAUVEGARDE fermeture +réouverture
8		placement bêchers/godets
9		lancement séquence message --> oui Online ASCII Export

	ok?	Commentaires / Notes / valeurs
Fiche n°9 : interruption		
1		interruption
2		type d'arrêt
3		intervention bêch.?
4		sauv sous nouveau nom faire les modif souhaitées modif status des runs déjà effectués : disable verif autres enable modif statut dernier blc enable verif n° fileName vérif toutes colonnes sauv séquence la fermer et la rouvrir
5		lancement séquence

