



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : *Géochimie Marine*

Présentée et soutenue par *Amandine RADIC*
Le 24 Janvier 2011

Titre :

*Les isotopes du fer dans l'eau de mer :
un nouveau traceur de la biogéochimie océanique*

JURY

<i>François MARTIN</i>	<i>Professeur, Université Toulouse 3, LMTG</i>	<i>(Président)</i>
<i>Wafa ABOUCHAMI</i>	<i>Research Scientist, Max Planck Institut for Chemistry</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<i>Damien CARDINAL</i>	<i>Professeur, Université Paris 6, LOCEAN</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<i>Géraldine SARTHOU</i>	<i>Chargé de recherche CNRS, LEMAR</i>	<i>(Examineur)</i>
<i>Stéphane BLAIN</i>	<i>Professeur, Université Paris 6, LOMIC</i>	<i>(Examineur)</i>
<i>François LACAN</i>	<i>Chargé de recherche CNRS, LEGOS</i>	<i>(Directeur de thèse)</i>

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)*
Unité de recherche : *Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiale (LEGOS)*
Directeur(s) de Thèse : *François LACAN*
Rapporteurs : *Wafa ABOUCHAMI, Damien CARDINAL*

LES ISOTOPES DU FER DANS L'EAU DE MER :
UN NOUVEAU TRACEUR DE LA BIOGEOCHIMIE
OCEANIQUE

Thèse réalisée par **Amandine RADIC**
et encadrée par **François LACAN**

REMERCIEMENTS

Un énorme merci à mon chef, qui a été le véritable moteur de mon travail, qui m'a toujours tirée vers le haut pour me conduire à la réussite de cette thèse ! Merci François pour ta patience, (apparemment sans limite) et pour ta pédagogie ; pour avoir toujours été disponible quand un problème se présentait (et il y en a eu) ; pour m'avoir toujours écoutée et guidée quand j'avais des doutes ; pour avoir toujours su que j'étais capable, malgré mes réticences ; pour ton humour et surtout pour avoir toujours réussi à me communiquer ta motivation inébranlable pour les isotopes du fer (quel coach !).

Merci à tous les membres de l'équipe GEOMAR, pour leur sympathie et pour avoir entretenue cette convivialité si précieuse sur un lieu de travail. Merci pour les préparations de campagne, les nettoyages de printemps de la salle blanche, les déménagements du garage et toutes ces tâches communes clôturées joyeusement par des pots, qui resteront dans ma mémoire comme autant de parties de rigolade. Merci à Kathy pour sa complicité, pour son aide de tous les jours, et pour son humour toujours prêt à l'emploi les matins maussades, mais aussi pour m'avoir bichonné pendant toute ma période de rédaction. Tu m'avais bien eu ce fameux matin de la Sainte-Catherine... Merci à Catherine pour la qualité de ses conseils à la fois scientifiques mais aussi sur le plan humain. Merci pour cette chaleur que tu as communiqué à l'équipe. Merci pour ton implication et pour avoir toujours pris le temps de réfléchir avec nous, spécialement quand nous étions en situation délicate.

Merci à Yves du Penhoat de m'avoir accueillie au LEGOS pendant ces 3 années, merci aux filles du secrétariat pour m'avoir souvent tirée de mauvais pas, mais surtout pour leur bonne humeur inconditionnelle. Merci à l'équipe ICP et particulièrement à Jérôme Chmeleff pour avoir dompté (ou presque) cette machine sacrément capricieuse qu'est le Neptune, et pour avoir repoussé avec nous les limites de ses performances. Merci à Franck Poitrasson pour son aide lors du développement analytique et pour ces précieux conseils lors de l'acquisition de nos premières données. Merci à Géraldine Sarthou d'avoir pris part à nos réflexions sans fin et d'avoir toujours aidé à l'avancement de nos travaux. Merci aux membres du jury d'avoir accepté cette mission délicate qu'est l'évaluation d'une thèse. Merci à toutes les petites mains embarquées en mer, qui ont collecté les précieux échantillons indispensables à mes mesures. Merci à ceux qui ont orchestrés ces collectes (Jim Murray, Stéphane Blain, Marie Boyer, Sabrina Speich et bine d'autres), ainsi qu'au capitaine et à l'équipage de chacune de ces campagnes en mer. Et merci à tous ceux qui m'ont aidés d'une manière ou d'une autre dans mon travail de thèse et qui ne sont pas cités.

Et puis un très grand merci à Sarah qui a été le pilier de mes années toulousaines. Merci pour ton soutien de tous les jours, de toutes les galères... pour ton humour, tes rêves et ton idéal ! Merci à Willy, Pipatch, Mélanie, Aneso, Brice, Françou, Pedro, Boutch, Granvez, Guish, Béné, Mr. Pouille, Wayne, Croucrou, Maxou, Fédé, Marc, Milhouse, et tous les autres mastres, pour votre chaleur et vos blagues, qui m'ont fait passer 3 années de bonheur !

Et merci à ma famille pour tout le reste. Merci à ma maman pour avoir lu et relu ma prose jusqu'à tard dans la nuit. Merci à mes parents pour m'avoir toujours encouragée dans mes études et respecté mes choix. Merci à Flo et Thibaud de l'image que vous me renvoyez de moi-même.

RESUME

Le fer constitue un élément essentiel pour la croissance du phytoplancton en milieu marin. Il est en effet l'élément limitant pour la production primaire dans de nombreuses régions océaniques et, de fait, est impliqué dans le cycle du carbone de la planète. Pourtant, son cycle biogéochimique est encore très mal connu. Les poussières atmosphériques et les sédiments des marges continentales sont considérés à l'heure actuelle comme les deux principales sources potentielles de fer à l'océan ouvert de surface. Ces deux sources ayant montré des compositions isotopiques très contrastées, les isotopes du fer dans la colonne d'eau ont été pressentis comme un traceur prometteur de ces sources. Outre ces apports à l'océan, le fer subit une multitude de processus de transferts entre les différentes formes physico-chimiques sous lesquelles il est présent dans la colonne d'eau. Certains de ces processus étudiés *in vitro* semblent être à l'origine d'un fractionnement des isotopes du fer. Par conséquent l'étude des isotopes du fer dans la colonne d'eau pourrait aussi nous permettre de clarifier ces échanges.

Au commencement de ma thèse, aucune mesure des isotopes du fer dissous dans l'océan n'avait encore été réalisée. Une telle mesure impliquait un réel défi analytique dans la mesure où les quantités de fer disponibles dans un échantillon d'eau de mer sont très faibles alors que la matrice salée dans laquelle il réside est très concentrée. Nous avons donc développé une méthode de mesure des isotopes du fer dissous dans des eaux de mer appauvries en fer, satisfaisant aux exigences requises, à savoir un bon rendement, un blanc de quelques ng, une élimination de la matrice et un moyen précis de corriger des fractionnements isotopiques tout au long de la procédure. Le succès de l'intercalibration du programme GEOTRACES constitue une validation supplémentaire de notre méthode.

Cette méthode a permis d'obtenir les premières données de compositions isotopiques (CI) de fer dissous dans l'océan. Nous avons également documenté les particules en suspension, pour lesquelles aucune mesure de compositions isotopiques n'avait encore été réalisée. L'analyse des résultats de ces deux fractions montre des variations systématiques et significatives de $\delta^{56}\text{Fe}$, dont les valeurs sont comprises entre -0.71 et +0.58‰ avec une précision de $\pm 0.08\%$ (2σ), les plus grandes variations étant observées dans la phase dissoute.

A travers des régions étudiées très contrastées, des tendances cohérentes (énoncées ci-après) ont permis de dégager des premières interprétations sur le cycle des isotopes du fer dans l'océan. En dessous de la couche de surface, les variations de CI observées sont à la fois cohérentes i) avec la circulation océanique, i.e., on retrouve des CI semblables dans une même masse d'eau échantillonnée à des sites distants de plusieurs milliers de km, mais semble aussi en cohérence avec ii) les propriétés biogéochimiques de la colonne d'eau. Nous suggérons l'existence de fractionnements isotopiques associés à l'activité phytoplanctonique, à la reminéralisation ainsi qu'aux échanges de sorption, chacun de ces fractionnements présentant une amplitude relativement faible par rapport à certains rapportés dans la littérature. Alors que le mécanisme sédimentaire délivrant du fer dans la colonne d'eau était jusqu'à présent supposé être principalement la dissolution par réduction bactérienne (caractérisé par $\Delta_{\text{diss-part}} \approx -3$ to -1%), nos résultats soulignent l'importance d'un autre processus sédimentaire : une dissolution non-réductrice du sédiment dans l'eau de mer, caractérisée par un fractionnement isotopique moyen de $\Delta_{\text{diss-part}} \approx +0.2\%$, générant des signatures isotopiques lourdes dans la phase dissoute. Par ailleurs, nos mesures de $\delta^{56}\text{Fe}$ dans les aérosols suggèrent que leur signature isotopique est plus variable qu'auparavant admis, et serait comprise entre la valeur crustale et 0.5‰.

Enfin l'étude couplée des CI dans la phase dissoute et particulaire met en évidence la forte interaction qui existe entre ces deux phases, à la fois en milieux abrités d'apports lithogéniques où s'expriment les processus du cycle interne du fer, mais aussi après injection de particules lithogénique qui impriment une signature spécifique dans les masses d'eau. Ainsi les isotopes du fer dans la colonne d'eau constituent un outil très prometteur pour l'étude du cycle du fer dans l'océan.

ABSTRACT

Iron is an essential micro-nutrient for phytoplankton growth in the ocean. In broad areas of the ocean, iron limits primary production and therefore plays a role in the carbon cycle. However many questions remain about its marine cycle. Dusts and sediments are considered as the principal sources of iron to the surface open ocean. Because both sources display distinct iron isotopic compositions, iron isotopes in seawater were suggested as a promising new tracer of these sources. In addition, iron undergoes numerous exchange processes between the various physical and chemical forms coexisting in the water column. Some of these processes have shown isotopic fractionations through in vitro experiments. Iron isotopes in the water column could also help to clarify these processes.

At the beginning of my PhD, no dissolved iron isotopes measurements had been performed in the ocean. Because of the very low iron content and the concentrated salty matrix of a seawater sample, such a measurement represented a real analytical challenge. The recovery had to be high enough, with a blank of only a few ng, the matrix had to be efficiently removed and we needed a precise method to correct for the isotopic fractionation occurring during the procedure. We did develop such a method to measure iron isotopes in Fe-depleted seawater satisfying all of these requirements. The successful GEOTRACES intercalibration exercise contributed to validate our method.

This method allowed acquiring the first data of dissolved iron isotopes in ocean. We also measured iron isotopes in suspended particles of the seawater, a measurement never performed either so far. The observed $\delta^{56}\text{Fe}$ variations are significant and range from -0.71 to +0.58‰ (2σ) with a precision of $\pm 0.08\%$, the largest variations being in the dissolved phase.

Through several oceanic regional studies, first interpretations of the iron isotope cycle in the ocean are highlighted. Below the surface layer of the water column, the Fe isotopic compositions (IC) seem consistent with i) the oceanic circulation, since similar $\delta^{56}\text{Fe}$ are found in the same water masses sampled at locations separated by more than 4000 km., and ii) with the biogeochemical properties of the water column. Isotopic fractionation associated with primary production, remineralization and sorption exchanges are suggested. All these processes would display moderated isotopic fractionations. The parallel study of particulate and dissolved Fe IC underlines the efficiency of the dissolved-particulate exchanges. Whereas the mechanism responsible for sedimentary Fe supplies had been widely proposed to be bacterial reductive dissolution so far (characterized by $\Delta_{\text{diss-part}} \approx -3$ to -1%), our results suggest the significance of a different process, the non-reductive dissolution of sediments in seawater, displaying a mean fractionation of $\Delta_{\text{diss-part}} \approx +0.2\%$, releasing heavy iron in the dissolved phase. New isotopic signatures of iron sources were also identified. $\delta^{56}\text{Fe}$ of $\sim 0.5\%$ in our aerosol samples suggests that the atmospheric iron signature is more variable than expected, from $\sim 0.1\%$ to 0.5% . Finally, the combination of DFe and PFe isotopic data shows strong interactions between these 2 fractions. Close to the continental margin, the seawater would get a new isotopic signature from the lithogenic particles whereas far from the sources, the internal processes induced fractionations are revealed.

Even though the behavior of iron isotopes in the ocean is still not well understood, the Fe IC in the dissolved and particulate phases of seawater provide new insight into the iron cycle.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	17
<i>1. Le fer, un rôle clé pour le système terrestre.....</i>	<i>19</i>
1.1 Le fer sur Terre	19
1.2 Le fer dans l'océan, interaction avec le cycle du Carbone.....	20
1.2.1 Acteur de la pompe biologique du carbone.....	20
1.2.2 Zones HNLC : régions sensibles pour l'export de carbone.....	21
<i>2. Biogéochimie du fer dans l'océan</i>	<i>23</i>
2.1 Sources de Fe à l'océan.....	23
2.1.1 Source atmosphérique	23
2.1.2 Source fluviale.....	25
2.1.3 Source sédimentaire	26
2.1.4 Source hydrothermale	29
2.1.5 Autres sources	30
2.2 Cycle interne du Fe dans l'océan	31
2.2.1 Spéciation physico-chimique	31
2.2.2 Processus qui contrôlent la distribution du Fe.....	36
2.3 Cycle du Fe, synthèse.....	39
<i>3. Les isotopes du Fer dans l'océan.....</i>	<i>39</i>
3.1 Notions élémentaires d'isotopie.....	40
3.1.1 Fractionnement à l'équilibre	40
3.1.2 Fractionnement cinétique	43
3.1.3 Modèles de fractionnement	44
3.2 Les isotopes du fer sur Terre.....	45
3.3 Composition isotopique des sources de fer à l'océan	48
3.3.1 Dépôts atmosphériques	48
3.3.2 Apports sédimentaires	49
3.3.3 Apports directs des rivières	49
3.3.4 Activité hydrothermale.....	50
3.3.5 Eaux souterraines	50
3.3.6 Synthèse des signatures de source.....	50
3.4 Fractionnements isotopiques au sein de la colonne d'eau.....	52
<i>4. Plan et Objectifs de la thèse.....</i>	<i>55</i>

CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES 57

<i>1. Conditions ultra-propres pour l'analyse des éléments traces</i>	60
<i>2. Techniques d'échantillonnage</i>	61
2.1 Echantillonnage et filtration de l'eau de mer	61
2.2 Echantillonnage des aérosols	63
<i>3. Séparation du Fe dans les échantillons dissous, état des connaissances au début de cette thèse</i>	64
3.1 Préconcentration de l'eau de mer, un défi analytique	64
3.1.1 Co-précipitation au Mg(OH) ₂	64
3.1.2 La préconcentration par résine chélatante	65
3.2 Purification avec résine anionique	66
<i>4. Dissolution des échantillons particuliers</i>	67
<i>5. Mesures au spectromètre de masse</i>	69
5.1 Principe des ICPMS	69
5.2 Mesure de concentrations à l'ICPMS quadripolaire	69
5.2.1 Déroulement de la mesure.....	70
5.2.2 Traitement de données pour la détermination des concentrations.....	70
5.2.3 Cas particulier des échantillons à matrice salée	74
5.3 Mesure de la composition isotopique du Fe au MC-ICPMS, les acquis.....	75
5.3.1 Le MC-ICPMS de l'Observatoire Midi Pyrénées	75
5.3.2 Enjeux de la mesure	75
5.3.3 Correction du biais de masse sur MC-ICPMS	76

CHAPITRE 3 : DÉVELOPPEMENT ANALYTIQUE : MESURE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU FER DISSOUS DE L'EAU DE MER..... 81

<i>1. Mise au point de la méthode</i>	83
1.1 Développement de l'étape de préconcentration sur résine NTA.....	83
1.1.1 Préconcentration type « batch »	85
1.1.2 Préconcentration en ligne : tests de rendements.....	86
1.1.3 Etape d'élution	89
1.1.4 Diminution des capacités de la colonne et encrassage	91
1.1.5 Composition de l'éluat en sortie de colonne 9	93
1.2 Développement de l'étape de purification sur résine échangeuse d'ions.....	94
1.3 Traçage de la contamination de fer et diminution du blanc de préconcentration.....	98
1.3.1 Modifications de la ligne de préconcentration	99
1.3.2 Blancs de réactifs	99
1.3.3 Blancs de colonnes NTA et d'élution, lavage de la colonne	100
1.3.4 Blancs de bidons.....	102

1.3.5 Blancs de chargement.....	105
1.3.6 Blancs d'évaporation.....	106
1.3.7 Blancs de pipetage.....	106
1.3.8 Le blanc, conclusion.....	107
1.4 Développement au Neptune.....	108
1.4.1 Procédure d'utilisation du Neptune.....	108
1.4.2 Choix du Double Spike et Calibration.....	110
1.4.3 Validation de l'ensemble de la procédure.....	111
2. Méthode finale.....	112
2.1 Résumé.....	112
<i>2.2 High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS (Lacan, Radic et al., 2010)</i>	112
3. Intercalibration GEOTRACES.....	122
3.1 Quelle intercalibration.....	122
3.2 Résultats de l'intercalibration.....	122

CHAPITRE 4 : RÉSULTATS BIOGÉOCHIMIQUES : COMPOSITION ISOTOPIQUE DU FE DANS L'OcéAN 125

<i>1. Présentation générale des données de CI du fer dissous et particulaire dans la colonne d'eau.....</i>	<i>127</i>
1.1 Provenance des données.....	127
1.2 Résultats : CI du Fe dans l'eau de mer (DFe et PFe).....	128
<i>2. Composition isotopique du fer dans le Pacifique équatorial.....</i>	<i>133</i>
2.1 Composition isotopique du Fe dissous et particulaire de la colonne d'eau dans le Pacifique équatorial.....	134
2.1.1 Résumé.....	134
<i>2.1.2 Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle (Radic et al., 2011).....</i>	<i>135</i>
2.2 CI du Fe dans les Aérosols du Pacifique équatorial.....	145
<i>3. Océan Austral.....</i>	<i>148</i>
3.1 Secteur Atlantique de l'océan Austral : Campagne BONUS GoodHope.....	148
3.1.1 Présentation zone d'étude et projet BONUS GoodHope.....	148
3.1.2 Résultats de concentrations et $\delta^{56}\text{Fe}$ dans la fraction dissoute et particulaire ..	152
3.1.3 Identification des sources de fer.....	154
3.1.4 Cycle interne du fer dans la colonne d'eau (S4).....	161
3.2 Plateau des Kerguelen : campagne KEOPS.....	167
3.2.1 Enjeu du projet et contexte hydrologique.....	167

3.2.2 Résultats et interprétations des concentrations et CI du Fe dans la fraction dissoute de l'eau de mer	171
3.2.3 Divergence entre nos résultats de concentration DFe et ceux obtenus au LEMAR	173
<i>4. Première synthèse pour le cycle isotopique du Fer dans l'océan.....</i>	<i>175</i>
4.1 Remarques distribution globale	175
4.2 Sources externes.....	176
4.2.1 Dépôts atmosphériques	176
4.2.2 Rivières	176
4.2.3 Hydrothermalisme	176
4.2.4 Sédiments	177
4.3 Processus interne.....	179
4.3.1 Fractionnement isotopique à l'équilibre lié aux mécanismes de sorption.....	179
4.3.2 Reminéralisation.....	179
4.3.3 Effet de la production primaire	181
CHAPITRE 5 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	183
1. Les principaux résultats	185
2. Les perspectives.....	187
BIBLIOGRAPHIE	189
ANNEXES	205
<i>Annexe 1 : Protocoles de Lavage</i>	<i>207</i>
<i>Annexe 2 : Protocole d'attaque des échantillons particuliers pour l'analyse du fer.....</i>	<i>209</i>
<i>Annexe 3 : Divers blancs de fer</i>	<i>211</i>
<i>Annexe 4 : Guide d'utilisation du Neptune pour mesurer la CI du Fe</i>	<i>213</i>
<i>Annexe 5 : Rendements de colonnes AGIX4.....</i>	<i>223</i>
<i>Annexe 6 : Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean (Lacan, Radic et al., 2008).....</i>	<i>229</i>
<i>Annexe 7 : Concentrations en Al dans les échantillons de particules en suspension du Pacifique équatorial.....</i>	<i>235</i>
<i>Annexe 8 : Concentration et composition isotopique du Fe dans des échantillons de surface aux stations 7 et 23 de EUcFe</i>	<i>239</i>

Chapitre 1 : Introduction

<i>1. Le fer, un rôle clé pour le système terrestre.....</i>	<i>19</i>
1.1 Le fer sur Terre	19
1.2 Le fer dans l'océan, interaction avec le cycle du Carbone.....	20
1.2.1 Acteur de la pompe biologique du carbone.....	20
1.2.2 Zones HNLC : régions sensibles pour l'export de carbone.....	21
<i>2. Biogéochimie du fer dans l'océan</i>	<i>23</i>
2.1 Sources de Fe à l'océan.....	23
2.1.1 Source atmosphérique	23
2.1.2 Source fluviale.....	25
2.1.3 Source sédimentaire	26
2.1.4 Source hydrothermale	29
2.1.5 Autres sources	30
2.2 Cycle interne du Fe dans l'océan	31
2.2.1 Spéciation physico-chimique	31
2.2.2 Processus qui contrôlent la distribution du Fe.....	36
2.3 Cycle du Fe, synthèse.....	39
<i>3. Les isotopes du Fer dans l'océan.....</i>	<i>39</i>
3.1 Notions élémentaires d'isotopie.....	40
3.1.1 Fractionnement à l'équilibre	40
3.1.2 Fractionnement cinétique	43
3.1.3 Modèles de fractionnement	44
3.2 Les isotopes du fer sur Terre.....	45
3.3 Composition isotopique des sources de fer à l'océan	48

3.3.1 Dépôts atmosphériques	48
3.3.2 Apports sédimentaires	49
3.3.3 Apports directs des rivières	49
3.3.4 Activité hydrothermale.....	50
3.3.5 Eaux souterraines	50
3.3.6 Synthèse des signatures de source.....	50
3.4 Fractionnements isotopiques au sein de la colonne d'eau.....	52
<i>4. Plan et Objectifs de la thèse</i>	<i>55</i>

L'objectif de cette thèse est de mesurer pour la première fois les compositions isotopiques de fer dans la colonne d'eau et d'utiliser ce nouvel outil pour mieux comprendre le cycle du fer dans l'océan. Nous verrons dans ce premier chapitre pourquoi le cycle du fer dans l'océan est une question importante pour l'étude du climat. Paradoxalement, nous verrons que notre connaissance de son cycle océanique est encore limitée. Beaucoup de questions subsistent au niveau des sources de fer à l'océan mais aussi concernant les processus d'échanges qui interviennent au sein de la colonne d'eau.

1. LE FER, UN ROLE CLE POUR LE SYSTEME TERRESTRE

1.1 Le fer sur Terre

Le fer est le 4^e élément le plus abondant de la croûte terrestre (Taylor, 1964). Il a toujours joué un rôle important à l'échelle de la planète Terre.

Au cours des temps géologiques, le fer a joué un rôle de tampon du taux d'oxygène dans les océans. En effet il y a ~3 milliards d'années, l'apparition de la photosynthèse bactérienne (cyanophycées) a permis l'oxygénation progressive de l'océan. L'océan jusqu'alors réducteur est devenu oxydant, entraînant l'oxydation massive des espèces de fer présentes (ferrique et natif) donnant lieu à des lits d'oxyde de fer dans le fond des océans, appelés fer rubanés (ou « BIF » pour « banded iron formation » et constitués de lits d'hématite et magnétite). L'oxydation du fer dissous étant consommatrice d'oxygène, le piégeage du fer a contribué à limiter l'accroissement du taux d'O₂ dans l'océan (jusqu'à environ -2,4 milliards d'années, période à partir de laquelle tout le contenu en fer dans l'océan avait précipité) et par conséquent à son dégazage dans l'atmosphère et au développement de la vie sur les continents.

Outre le rôle qu'il a joué dans les temps géologiques, le fer est aujourd'hui un élément clé des systèmes vivants. Dans de nombreux métabolismes, les complexes protéiques de fer agissent comme des médiateurs d'électrons. Ces complexes de fer ont des fonctions fondamentales dans la respiration intracellulaire, la photosynthèse (aérobie et anaérobie), mais aussi chez les grands organismes doués de respiration via le transport de l'oxygène (Falkowski et Raven, 1997). Au sein des organismes autotrophes aquatiques, le fer constitue un élément essentiel dans l'appareil photosynthétique et dans la synthèse d'Adenosine Tri Phosphate ou ATP (Jacobs et Worwood, 1974). Il est aussi essentiel dans la fixation d'azote et la réduction des nitrates, des nitrites et des sulfates.

1.2 Le fer dans l'océan, interaction avec le cycle du Carbone

1.2.1 Acteur de la pompe biologique du carbone

L'océan mondial constitue un acteur fondamental dans le système climatique terrestre. Il peut, en effet, se comporter comme une source ou comme un puits de CO_2 , régulant ainsi les concentrations de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Les échanges de gaz, à l'interface atmosphère - océan de surface, qui permettent la régulation du CO_2 atmosphérique, sont favorisés par deux phénomènes clés (Figure 1.1).

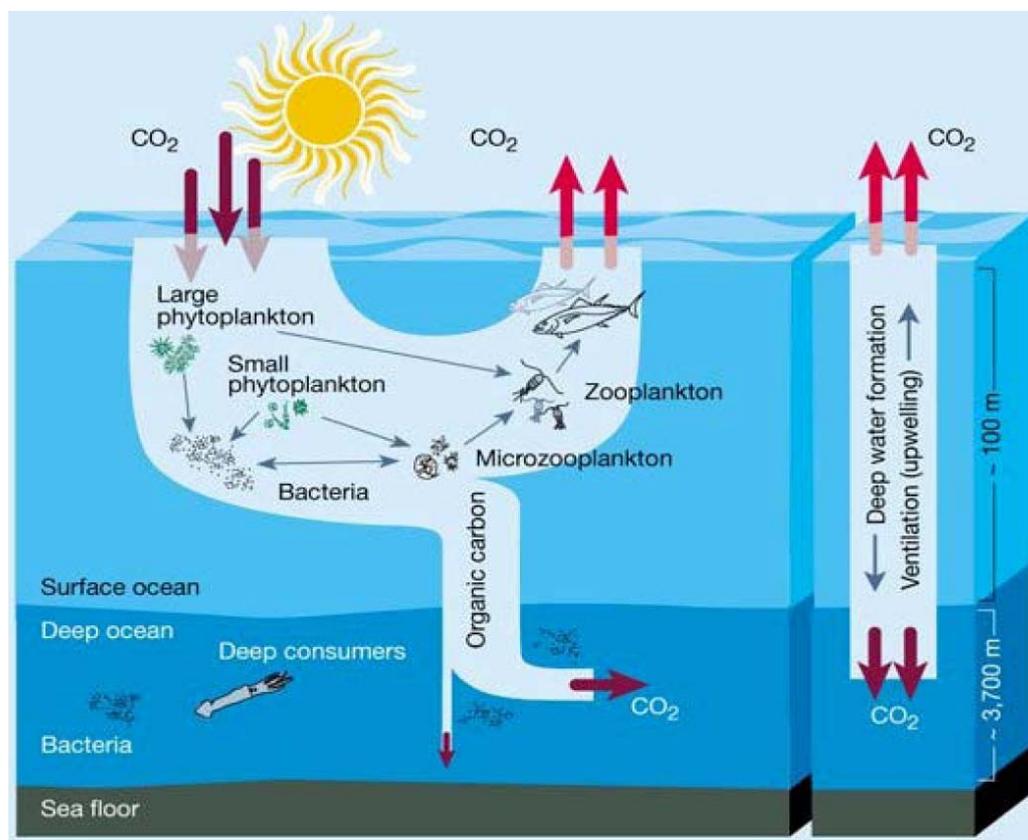


Figure 1.1 : Schéma synthétique des échanges du CO_2 atmosphérique avec l'océan selon les processus physiques et biologiques. (Chisholm, 2000)

Le premier correspond à la «pompe physique». Les gaz se dissolvant préférentiellement dans les eaux froides, c'est dans les eaux de surface des hautes latitudes que l'océan absorbe le plus de CO_2 . Par phénomène de convection, ces eaux plongent entraînant avec elles les gaz dissous tout au long de la circulation thermohaline. Après une période de séquestration d'environ 1 000 ans en profondeur, ces eaux parviennent finalement à la surface dans des régions chaudes, où elles restituent le CO_2 qu'elles avaient emmagasiné auparavant.

Le second phénomène favorisant ces échanges gazeux correspond à ce qu'on appelle la «pompe biologique». Le phytoplancton assimile le CO_2 dissous à la surface de l'océan pour constituer sa matière organique par photosynthèse. Une partie de ce carbone organique photosynthétisé est reminéralisée en surface, une autre partie est exportée vers l'océan profond et enfouie dans le sédiment.

L'activité photosynthétique et l'exportation de carbone vers les profondeurs sont des processus clés dans la régulation de ce gaz à effet de serre, puisqu'en l'absence de la « pompe biologique » les concentrations en CO_2 atmosphérique seraient bien supérieures à celles actuellement recensées. Cependant de nombreuses zones océaniques restent improductives.

1.2.2 Zones HNLC : régions sensibles pour l'export de carbone

L'océan Antarctique, l'océan Pacifique subarctique et l'océan Pacifique équatorial représentent trois zones dites High Nutrients Low Chlorophyll (HNLC $\approx 40\%$ de l'océan mondial). Ces zones, représentées dans la figure 1.2 sont des régions spécifiques de l'océan dans lesquelles la production phytoplanctonique est faible alors que les sels nutritifs majeurs essentiels à cette production sont abondants (Watson, 2001).

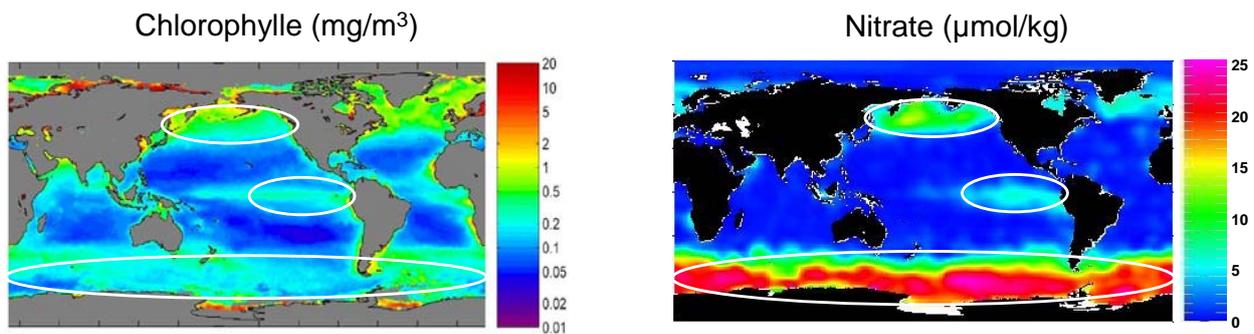


Figure 1.2 : Distribution des concentrations en chlorophylle (à gauche) et en nitrate (à droite) à la surface de l'océan. Les zones HNLC sont représentées par les ellipses blanches.

John Martin (Santa Cruz) a été à l'origine en 1988 de « the iron hypothesis » avec sa phrase célèbre : « Give me a half a tanker of iron and I'll give you the next ice age ». Par cette phrase il signifiait qu'un apport de fer dans les régions HNLC conduirait à une production accrue de biomasse et, par l'intermédiaire de la pompe biologique du carbone, contribuerait à diminuer l'effet de serre et la température globale. Cette hypothèse s'appuyait sur le taux élevé de poussières atmosphériques transportées durant les périodes glaciaires et que l'on retrouve dans les carottes de glace. Ce fer éolien a été envisagé comme le facteur à l'origine de la diminution du CO_2 atmosphérique pendant ces périodes via le mécanisme de fertilisation océanique (Martin, 1990). Ainsi dans les régions HNLC, la production primaire serait limitée par une insuffisance de fer (Martin et Gordon, 1988). Bien que fort critiquée dès le début, cette hypothèse a donné lieu à de nombreuses expériences de fertilisation artificielles pour la tester.

L'amélioration des méthodes analytiques et la mise en place de techniques « ultra-propres » (Bruland et al., 1979) ont permis de doser le Fe à des concentrations inférieures à 0,1 nM (10^{-9} mol/L) dans l'océan ouvert. De nombreuses études ont été menées dans les régions HNLC afin de vérifier la limitation en fer : par le biais d'expérience de fertilisation artificielle (e.g., Martin et al., 1994 ; Coale, Johnson, et al., 1996b ; Gordon et al., 1998) ou au sein de zones de fertilisation naturelle (e.g., Blain et al., 2007 ; Pollard et al., 2009). Plus d'1/3 des expériences de fertilisations artificielles ont montré une

augmentation significative de l'export de carbone suite à une expérience de fertilisation (Boyd et al., 2007). D'autres études ont montré que le fer pouvait également être limitant en dehors des zones HNLC y compris en Méditerranée pourtant caractérisée par de forts apports continentaux (Sarhou et Jeandel, 2001). Le stress en fer a aussi été vérifié au niveau des résurgences d'eaux profondes (« upwellings ») du Pacifique (Bruland et al., 2001 ; Hutchins et al., 2002) et en Atlantique Nord (Blain et al., 2004). Le fer peut aussi co-limiter la production primaire, par exemple avec la lumière dans certaines régions océaniques comme dans le nord-est de l'océan Pacifique (Maldonado et al., 1999) ou avec le silicium dans le secteur Indien de l'océan Austral (Sedwick et al., 2002).

Enfin, si les expériences de fertilisations artificielles n'ont pas systématiquement montré un impact significatif des apports de fer sur l'export de carbone, la limitation de la production primaire dans de vastes régions de l'océan par carence de fer reste indéniable. Ainsi le fer est inclus depuis peu dans les modèles biogéochimiques comme élément limitant de la production primaire (Aumont et Bopp, 2006 ; Moore et al., 2002 ; Moore et Braucher, 2008). Cependant, il reste encore beaucoup d'inconnues sur le fonctionnement de son cycle biogéochimique (Tagliabue et al., 2010).

2. BIOGEOCHIMIE DU FER DANS L'OCEAN

Le fer dans l'océan est soumis à des apports externes mais aussi à des processus intrinsèques à la colonne d'eau qui lui confère une dynamique complexe. Dans une première section les principales sources de fer à l'océan vont être présentées, puis nous aborderons le cycle interne du fer.

2.1 Sources de Fe à l'océan

2.1.1 Source atmosphérique

L'atmosphère représente une des principales sources de Fe à l'océan et constitue une source privilégiée pour l'océan de surface et la production primaire. Pendant longtemps, elle a même été considérée comme la principale source de fer à l'océan (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 aérosols de grande taille, $>1\mu\text{m}$, qui sont mis en suspension dans l'atmosphère par action mécanique.

Les poussières atmosphériques sont préférentiellement produites dans les régions arides ou semi-arides, présentant un substrat dépourvu de couvert végétal et des conditions de vents suffisantes pour mettre en suspension de fines particules du sol et les élever dans la colonne atmosphérique. L'altitude à laquelle les aérosols vont être amenés va conditionner leur temps de vie dans l'atmosphère ainsi que leur chance de dépôt. Les poussières atmosphériques mesurent en moyenne $2\mu\text{m}$ de diamètre. De tels aérosols ont un temps de vie dans l'atmosphère de quelques heures à quelques semaines, leur assurant un transport sur des longues distances (jusqu'à plusieurs milliers de kilomètres). Les images satellites notamment ont permis d'identifier les régions produisant le plus de poussières (figure 1.3). Ainsi $1700 \cdot 10^{12}\text{g}$ de poussières seraient mis en suspension par an, dont les 2/3 proviendraient du nord de l'Afrique (Jickells et al., 2005). Mais la distribution spatiale (x,z) des poussières dans l'atmosphère ne reflète pas directement la distribution des dépôts à l'océan, cette dernière étant largement influencée par des facteurs météorologiques.

Deux types de dépôts sont possibles : le dépôt sec, par chute gravitaire des aérosols, et le dépôt humide (i.e., sous forme de précipitations) lessivant brutalement la colonne atmosphérique de ses aérosols. 30 à 95% des poussières atmosphériques seraient déposées par l'intermédiaire du dépôt humide (Jickells et Spokes, 2001 ; Hand et al., 2004). Il est très difficile d'estimer précisément la contribution du dépôt humide du fait des nombreux facteurs dont il dépend (distribution en taille des aérosols, régime de pluie, altitude du transport, etc.) et de sa forte variabilité spatiale.

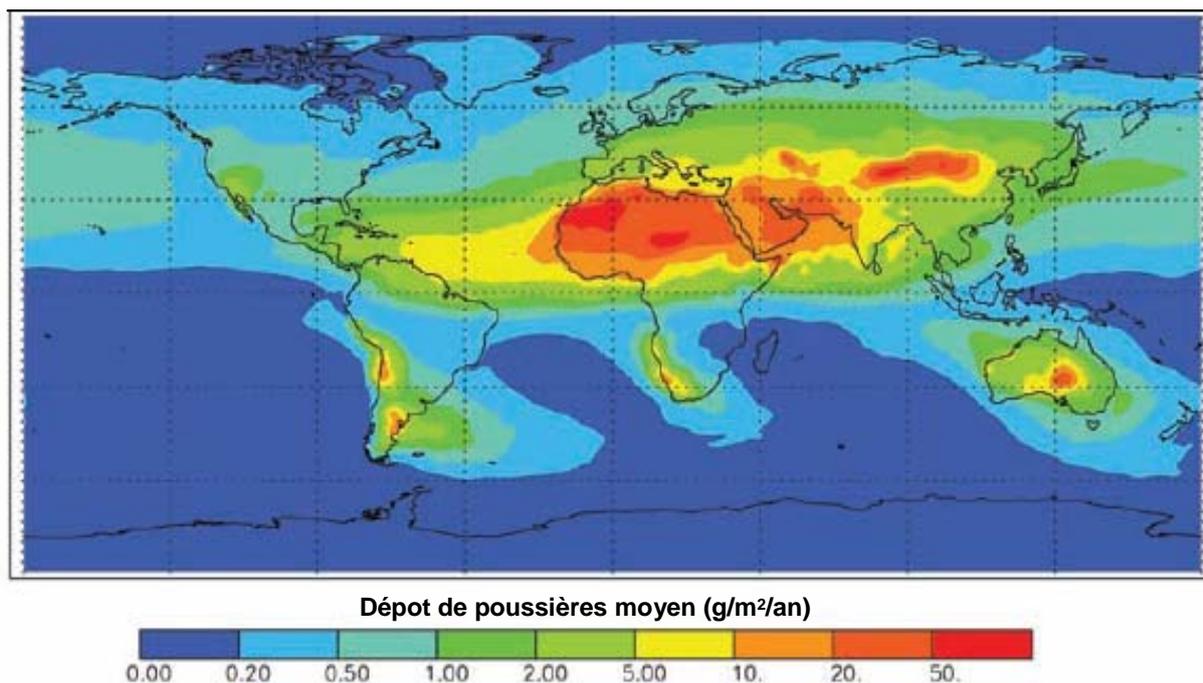


Figure 1.3 : Estimation du flux de poussières se déposant à la surface du globe en $\text{g/m}^2/\text{an}$. (Jickells et al., 2005)

Seulement 1/4 des poussières atmosphériques présentes dans l'atmosphère atteindraient finalement l'océan, soit $450 \cdot 10^{12} \text{g/an}$ (Jickells et al., 2005). Les bassins les plus exposés à ces dépôts sont l'Atlantique Nord, l'océan Indien et le Pacifique Nord qui recevraient respectivement 43%, 25% et 15% des dépôts océaniques de poussières (Jickells et al., 2005). Ces estimations (présentées à la figure 1.3) sont issues de modèles globaux de transport de poussières basés sur des observations de dépôts de poussières. Han et al. (2008) ont montré que les concentrations d'aluminium dissous dans les eaux de surface pouvaient améliorer les estimations d'apports de nutriment d'origines atmosphériques dans l'océan.

Les dépôts de poussières constituent à la fois une source de Fe mais aussi de nutriments pour la couche de surface. Encore une fois la nature des poussières issues de l'érosion des sols est très variable. On estime qu'en moyenne les poussières contiendraient 3.5% de fer (Jickells et Spokes, 2001). Ainsi on aurait un flux de Fe à l'océan de $16 \cdot 10^{12} \text{g/an}$, (Jickells et al., 2005). Puisqu'on suppose que c'est la fraction dissoute du fer qui est susceptible d'être assimilée par le phytoplancton, on cherche à déterminer le flux de Fe dissous. Ce flux dépend directement de la solubilité du Fe d'origine atmosphérique.

Les estimations de solubilité du Fe issu d'aérosols sont très variables, de 0 à 80% (Hand et al., 2004), avec des valeurs de 1-2% communément utilisées par la communauté (Jickells et Spokes, 2001). Une multitude de paramètres et processus influencent la solubilité de Fe des poussières. De manière assez intuitive, des paramètres liés à la nature de la particule jouent un rôle au sein de la gouttelette et après dépôt dans la couche de surface : la taille (Baker et Jickells, 2006) et la minéralogie des poussières (Journet et al., 2008). Interviennent également les paramètres qui favorisent le dépôt humide, avec notamment la concentration d'aérosols jouant sur la nucléation des gouttelettes d'eau dans l'atmosphère. Finalement, des processus tels que la photoréduction, la complexation organique et la formation d'acides vont déterminer la spéciation du Fe dans la gouttelette et modifier sa solubilité (cf. section 2.2.1). Ces processus vont être plus ou moins

importants suivant le temps de vie des poussières (détermine la durée d'irradiation), le taux d'espèces organiques en présence (acides humiques, terpènes, résidus de combustions), le taux de SO₂ et NO_x (issus d'émissions anthropiques principalement et à l'origine de la baisse du pH). La solubilité issue de ces derniers est particulièrement délicate à estimer notamment du fait du manque de connaissances actuelles sur la chimie atmosphérique hétérogène dans les gouttelettes. **En considérant que ~2% du Fe atmosphérique se retrouve sous forme dissoute dans l'eau de mer, on obtient un flux de DFe atmosphérique de $0,3 \cdot 10^{12}$ g/an soit $6 \cdot 10^9$ mol/an. Moore et Braucher (2008) estiment un flux atmosphérique de DFe de $24 \cdot 10^9$ mol/an.**

A l'interface atmosphère - surface océanique, le Fe atmosphérique subit un changement brutal de milieu (notamment pour le dépôt humide, une augmentation du pH de 4.7 en moyenne à 8) à l'origine d'une modification de sa spéciation. Le Fe(II) soluble libéré reprécipite rapidement et est soumis à la compétition entre la capture 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). La fraction des poussières « solubles » étant très faible, chaque événement de dépôt est accompagné d'un important flux de particules (dont du PFe), depuis les eaux de surface vers le fond.

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 les aérosols issus de combustions, tels que les feux de forêt, combustion de matière organique fossile et autres combustions anthropiques (Spokes et Jickells, 1996 ; Guieu et al., 2005 ; Sedwick et al., 2007), les aérosols d'origine volcanique (Benitez-Nelson et al., 2003 ; Duggen et al., 2007) ainsi que les météorites et poussières extra-terrestres (Johnson, 2001).

2.1.2 Source fluviale

Ce que nous appellerons les apports fluviaux dans ce manuscrit correspond à tous les apports qui sont directement injectés dans la colonne d'eau (les sédiments d'origine fluviale une fois déposés sur le fond sont compris dans ce qu'on définit plus loin comme la source sédimentaire). Les rivières constituent une source considérable de matière dissoute et particulaire à l'océan, soit respectivement $4,6 \cdot 10^{15}$ et $16 \cdot 10^{15}$ g/an (Degens et al., 1991) qui est issue du drainage des sols et des roches. Ce flux de matériel est très inégalement réparti sur le globe. Bien que le flux des rivières drainant des petites montagnes ait longtemps été sous-estimé, la majeure contribution reste celle des rivières d'Asie drainant les terrains abrupts de l'Himalaya (Milliman et Syvitski, 1992). La concentration moyenne du fer dans les eaux de rivière est de l'ordre de 1µM dans la phase dissoute et 1mM dans la phase particulaire (Stallard et Edmond, 1987). Le flux global de Fe amené par les rivières dans les estuaires est estimé à $26 \cdot 10^9$ g/an pour la fraction dissoute et $13000 \cdot 10^9$ g/an pour la fraction particulaire (de Baar et de Jong, 2001). **Ainsi les rivières fournissent des quantités colossales de fer particulaire dans les estuaires alors que seulement 0.2% arriverait sous forme dissoute.** Près de la moitié du Fe particulaire correspondrait à des minéraux, l'autre moitié à des oxydes de Fe enrobant les particules, et seulement 5-10% formeraient la fraction organique.

Les estuaires constituent des zones de transition dynamique dans lesquelles se mélangent les eaux douces et les eaux salées. De ce changement rapide de force ionique résulte le phénomène de floculation, au cours duquel les colloïdes coagulent avec la matière organique présente et forment des particules qui vont chuter dans la colonne d'eau. Ce phénomène est à l'origine de la soustraction de la quasi-totalité de la fraction colloïdale du Fe, tandis que la fraction soluble semble uniquement subir une dilution (Wen et al., 1999). Près de 95% du DFe amené par l'ensemble des rivières serait piégé

dans les estuaires (Chester, 1990). **Le flux de DFe à l'océan d'origine fluviale serait alors ramené à $1,5 \cdot 10^9$ g/an soit $0,03 \cdot 10^9$ mol/an (de Baar et de Jong, 2001), ce qui est très peu. En effet ce flux constitue 0.5% des apports atmosphériques de DFe estimés plus haut et, par conséquent, nous amène à considérer la source fluviale de DFe comme minoritaire pour l'océan global. Quant au Fe particulaire, bien qu'une petite partie atteindrait les sédiments profonds (partie probablement sous-estimée), la grande majorité se déposerait à l'embouchure des fleuves et dans les deltas formant d'importants dépôts détritiques.** Ces dépôts de sédiments peuvent parfois être remis en suspension dans la colonne d'eau ou être entraînés par des courants gravitaires dans les bassins abyssaux. Ces cas de remises en suspension seront traités dans la section suivante en tant que sources sédimentaires. En milieu côtier, les apports fluviaux restent la principale source de Fe à l'océan (Guieu et Martin, 2002).

2.1.3 Source sédimentaire

Bien que les dépôts atmosphériques aient longtemps été considérés comme la source majoritaire de Fe à l'océan, de nombreuses études récentes montrent l'importance des apports sédimentaires des marges continentales. Les gradients de concentrations de Fe dissous et de Fe et Al particulaire qui augmentent du large vers les côtes constituent un argument majeur en faveur de la prédominance de la source sédimentaire (de Baar et de Jong, 2001). L'influence des plateaux continentaux sur les concentrations de DFe a été mise en évidence dans de nombreuses régions océaniques : le long des marges continentales (Johnson et al., 1999 ; Fitzwater et al., 2003 ; Chase et al., 2005 ; Laes et al., 2007) ou dans le sillage d'îles : les îles Galapagos (Gordon et al., 1998) dans l'océan Pacifique, au niveau des îles Kerguelen (Blain et al., 2008 ; Chever et al., 2010b) et de l'île Crozet (Pollard et al., 2009) dans l'océan Austral. Cette influence a aussi été mesurée très loin des marges continentales (Johnson et al., 1997 ; Johnson et al., 2003 ; Lam et al., 2006) parfois jusqu'au centre des océans (Slemons et al., 2010) grâce notamment à des conditions d'advection rapide (Loscher et al., 1997 ; Lam et Bishop, 2008) ou la présence de tourbillons (Johnson et al., 2005). Contrairement aux aérosols, ces apports de Fe concernent les couches de sub-surface et profondes. C'est grâce à un transport vertical ou « upwelling » que le phytoplancton peut bénéficier de tels apports dans la couche de surface (Coale, et al. 1996a ; Gordon et al., 1998 ; Johnson et al., 1999 ; Fitzwater et al., 2003 ; Chase et al., 2005 ; Blain et al., 2008). Les concentrations de Fe sont souvent complétées par d'autres traceurs géochimiques (études multi-traceurs) pour identifier la nature de la source. Les isotopes du néodyme permettent de mettre en évidence un échange entre une masse d'eau et une marge continentale donnée (Lacan et Jeandel, 2001 ; Jeandel et al., 2007). Le Radium renseigne sur un apport sédimentaire (van Beek et al., 2008). Les REE permettent de distinguer les différents types d'apports lithogéniques (Sholkovitz et al., 1999 ; Zhang et al., 2008).

Pour clore le bilan de masse, de Baar et de Jong (2001) suggèrent un flux sédimentaire de Fe de $33 \cdot 10^9$ mol/an pour l'océan profond, en considérant que 50% du fer amené dans le sédiment par la production exportée serait remobilisé dans la colonne d'eau. Moore et Braucher (2008) estiment que les sédiments à moins de 500m de profondeur seraient responsables d'un flux de DFe de $20 \cdot 10^9$ mol/an (ces apports sont localisés à la figure 1.4). Ce flux concurrencerait alors le flux de DFe atmosphérique. Ainsi le flux de DFe provenant des sédiments des marges continentales serait comparable voire supérieur à celui issu des poussières atmosphériques.

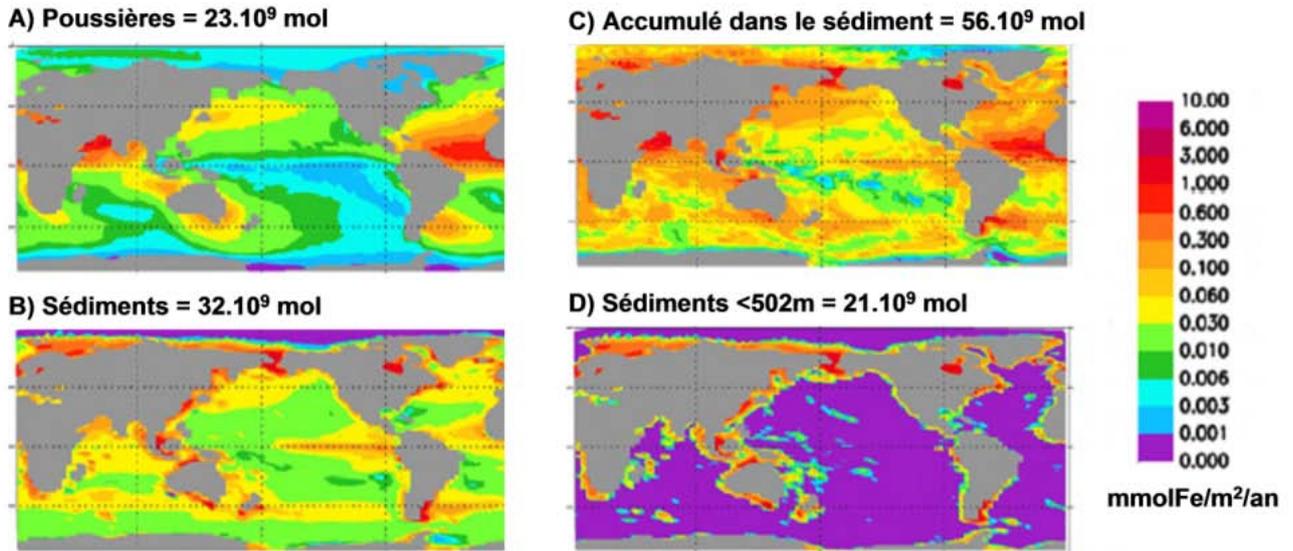


Figure 1.4 : Apports de DFe intégrés sur la colonne d'eau provenant des poussières minérales (A), des sédiments (B), des sédiments dans les premiers 502m (D) ainsi que la perte de fer par accumulation dans le sédiment (C). (Moore et Braucher, 2008)

Le processus sédimentaire relarguant du Fe le plus étudié est la dissolution réductrice d'oxydes de fer liée à la dégradation de la matière organique. De l'accumulation des particules sur le fond résulte un enfouissement de matière organique, dont la dégradation par les bactéries met en place un gradient d'oxygène au sein du sédiment et entretient un environnement anoxique (et donc réducteur) à partir d'une certaine profondeur dans le sédiment. Les argiles des grands fonds et boues côtières contiennent en moyenne 6% de Fe (Chester, 1990), dont la moitié correspond à des oxydes de Fe et des espèces de Fe organiques, soit des formes réductibles et donc susceptibles d'être remobilisées au sein du sédiment réducteur. Ce processus de libération du fer dans les eaux interstitielles sédimentaires est aussi connu sous le nom de « dissimilatory iron reduction » (DIR) qui correspond à la dissolution puis à la réduction du fer au cours de la dégradation de matière organique bactérienne (Canfield et Marais, 1993 ; Thamdrup, 2000). Les eaux porales réductrices présentent des concentrations en DFe de l'ordre de 10-100 μ M (Canfield, 1989). Le Fe (II) produit dans le sédiment qui diffuse vers le bas se retrouve piégé par la formation de solides soufrés (FeS, FeS₂). Quant au Fe (II) qui diffuse vers l'interface, la grande majorité se retrouve piégée suite à son oxydation – précipitation lors de son passage dans les eaux porales oxydantes. Cependant lorsque la couche de sédiment oxygène est mince, une partie du Fe(II) parvient à s'échapper dans l'eau de mer (cf. figure 1.5 ; Slomp et al., 1997), où là encore il précipite en majorité, les couches néphéloïdes favorisant cette soustraction grâce à l'abondance des noyaux de nucléation qu'elles fournissent. Les concentrations de DFe à l'interface sédiment/eau de mer sont estimées à 1-100 nM. Malgré tout, une petite portion du flux de Fe (II) traversant l'interface parviendrait à se stabiliser dans la colonne d'eau, notamment grâce à la présence des ligands organiques.

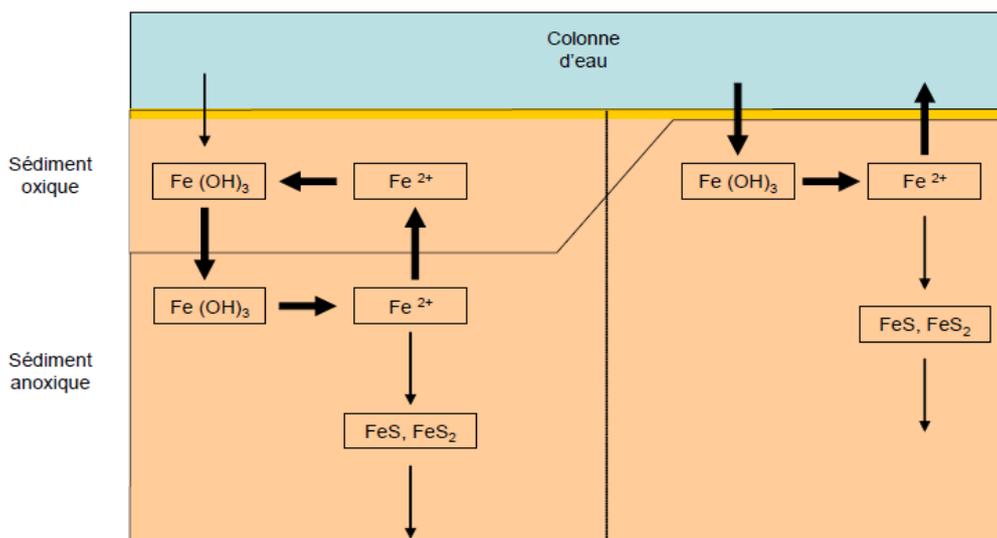


Figure 1.5 : Représentation schématique du cycle du fer dans les sédiments et à l'interface avec la colonne d'eau lié à la diagenèse. (Slomp et al., 1997)

Au niveau des côtes et marges continentales, le taux d'accumulation de matière organique est plus grand, le gradient d'O₂ plus fort, le sédiment plus réducteur, ce qui conduirait à un flux diffusif de DFe plus important que pour la diagenèse en milieu abyssal (Elrod et al. 2004 ; Severmann et al. 2010). A partir de chambres benthiques posées sur la marge de Californie, Elrod et al. (2004) ont estimé le flux provenant des marges continentales à 89.10⁹ mol/an, soit plus de 3 fois le flux de DFe dérivés de modèles biogéochimiques globaux (Moore et Braucher ; 2008).

Un autre processus de libération du fer à partir de sédiment a été récemment proposé. Il s'agirait d'une dissolution partielle du sédiment dans la colonne d'eau (Lacan et al., 2001 ; Slemmons et al. 2010 ; Radic et al., en révision). Ces auteurs évoquent ce type de dissolution dans un contexte de fortes décharges sédimentaires d'origine fluviale combinées avec d'intenses courants, contexte qui favoriserait la remise en suspension du sédiment (solide). Kineke et al. (2000) et Kuehl et al. (2004) ont mis en évidence une intense remobilisation de sédiments au large de l'embouchure de la rivière Sepik (Papouasie-Nouvelle-Guinée) créant des plumes riches en sédiments dans la colonne d'eau. Des expériences *in vitro* ont été réalisées pour quantifier le taux de dissolution d'une roche basaltique dans de l'eau de mer (Jeandel et al., soumis ; Jones et al., soumis). Une telle dissolution n'induirait pas nécessairement la réduction du fer contrairement au processus de DIR (production de Fe(II)). Elle serait donc indépendante de la nature redox des sédiments (i.e. des dépôts de matière organique sur les marges). Dans la suite de ce manuscrit, nous désignerons ce processus sous le nom de dissolution non réductrice (ou DNR) des sédiments.

Ainsi la source de DFe sédimentaire serait d'une ampleur au moins égale à la source atmosphérique. Cette source est cependant encore très mal contrainte, autant pour l'estimation de son flux, comme en témoignant les flux variables de DFe reportés dans la littérature, que pour l'identification du processus associé à la libération du fer depuis le sédiment (DIR ou DNR). Pour connaître l'impact de ces sources sédimentaires de fer sur la production primaire, il reste aussi à déterminer dans quelle mesure ce DFe parvient jusqu'à l'océan ouvert de surface et s'il peut alimenter la production primaire des zones limitées en fer.

2.1.4 Source hydrothermale

La source de Fe hydrothermale est souvent évoquée dans des études biogéochimiques d'une région océanique (Gordon et al., 1998 ; Mackey et al., 2002), mais son impact sur la production primaire en surface a longtemps été considéré improbable (du fait de la grande profondeur à laquelle sont émis ces apports).

L'activité hydrothermale (haute et basse température), observée au niveau des dorsales océaniques principalement, libère des fluides acidifiés riches en métaux. Les concentrations en DFe observées à la sortie des fumeurs seraient de l'ordre de 0,75 à 6,5 mM (Elderfield et Schultz, 1996). Le flux global de DFe qui en résulte s'étendrait sur une fourchette allant de 5,4 à 47.10^9 mol/an (Bennett et al., 2008). Ces fluides forment des panaches qui s'élèvent depuis la sortie des fumeurs dans la colonne d'eau jusqu'à stabilisation à une certaine isopycne. Dans la plupart des cas, par refroidissement au contact de l'eau de mer, les métaux contenus dans ces fluides précipitent sous forme de sulfures métalliques qui se déposent à proximité directe de la cheminée. Des concentrations en DFe importantes ont été observées à près de 3 km d'un fumeur (~20 nM ; Bennett et al., 2008), suggérant qu'une fraction significative de DFe serait conservée dans le panache stabilisé. Cela étant, 3km représentent une bien petite distance dans l'océan, et nous manquons cruellement de données permettant de contraindre le devenir de ces apports. La stabilisation du Fe issu des fumeurs serait rendue possible grâce à la présence de ligands organiques, ligands issus des fumeurs eux-mêmes et initialement présents dans l'eau de mer (Bennett et al., 2008 ; Toner et al., 2009). **Bennett et al. (2008) estiment que 4% de la décharge hydrothermale globale en DFe serait conservée dans la colonne d'eau, ce qui correspondrait à un flux de DFe inférieur à 1.10^9 mol/an.**

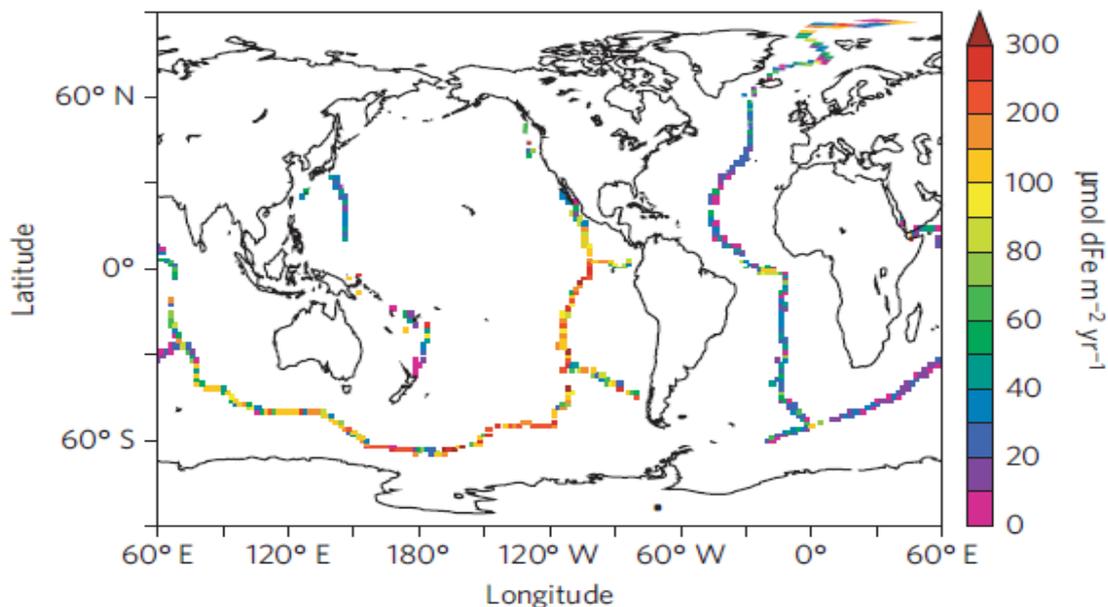


Figure 1.6 : Estimation du flux de DFe d'origine hydrothermale à l'océan. (Tagliabue et al., 2010)

Bien que ce flux de DFe soit minoritaire, l'intégration de tels apports dans un modèle biogéochimique suggère une influence non négligeable de l'hydrothermalisme sur les concentrations en DFe dans l'océan profond notamment dans l'océan Austral (Tagliabue et al., 2010). La répartition

spatiale des apports de DFe d'origine hydrothermale est représentée à la figure 1.6 (basée sur une compile des rapport DFe/³He, Tagliabue et al., 2010). **Cependant l'impact de ces apports de Fe sur la production primaire reste probablement limité dans la mesure où cette source est profonde (souvent en dessous de 2000km) et nécessite une intense ventilation de la colonne d'eau pour parvenir jusqu'à la couche de surface.**

2.1.5 Autres sources

Les sources de fer à l'océan évoquées dans les paragraphes précédents sont celles qui semblent avoir un impact biogéochimique prépondérant à l'échelle globale. Il existe encore d'autres sources qui peuvent avoir un impact notable sur la biogéochimie locale d'une région. On note notamment les apports issus de la fonte de glace dont l'impact peut être significatif aux hautes latitudes de l'océan Austral (Sedwick et DiTullio, 1997 ; Lannuzel et al., 2007 ; Raiswell et al., 2008). Les décharges d'eaux souterraines seraient également à prendre en compte dans le bilan de masse du Fe en zone côtière (Moore, 2010).

2.2 Cycle interne du Fe dans l'océan

Le Fer, 4^e élément le plus abondant de la croûte terrestre (5.6% ; Taylor, 1964), est seulement présent à l'état de traces dans l'eau de mer (de l'ordre du nM, i.e. 10^{-9} mol/L). Ce contraste d'abondance entre la croûte terrestre et l'océan est directement lié à la spéciation du fer dans l'eau de mer et à son cycle biogéochimique.

2.2.1 Spéciation physico-chimique

a- Spéciation physique

Par convention, la fraction du fer qui passe à travers un filtre de porosité 0,40 μ m ou 0,20 μ m représente la fraction dissoute, tandis que la fraction particulaire est celle qui se dépose sur le filtre. La fraction de fer dissous (ou DFe) se décompose en deux autres fractions : la fraction soluble (SFe), qui passe à travers un filtre de porosité 0,02 μ m, et la fraction colloïdale (CFe), comprise entre 0,40 ou 0,20 μ m et 0,02 μ m. La figure 1.7 représente ces différentes fractions en fonction de la porosité du filtre.

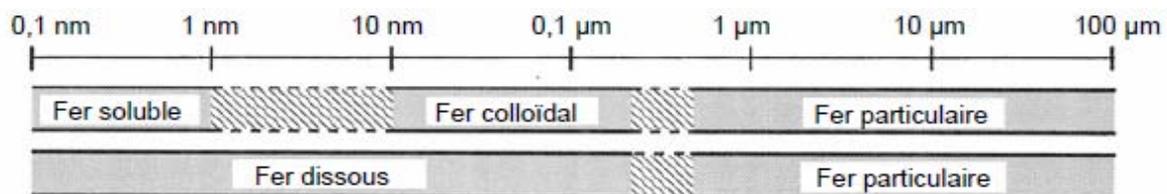


Figure 1.7 : Spéciation physique du Fe. (d'après Bruland et Rue, 2001)

a-1 Fer particulaire (PFe)

Dans de nombreuses régions de l'océan, la fraction de Fe particulaire (ou PFe) domine (e.g., Gordon et al., 1997 ; Chever et al., 2010b). D'après de Baar et de Jong (2001), la plupart des apports de Fe à l'océan seraient sous formes de particules minérales d'origines éolienne et fluviale. On s'intéresse cependant plus à la fraction dissoute puisqu'on suppose que c'est celle qui est assimilable par le phytoplancton (Wu et al. 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 en acide dilué (e.g., HCl 0.1M). La fraction réfractaire correspondrait à celle qui n'est pas dissoluble au cours des procédures d'acidifications et constituerait 50-90% de la fraction particulaire (de Baar et de Jong, 2001).

Le Fe particulaire fait intervenir différents types de particules. On en retrouve dans les particules biogéniques, adsorbées à leur surface (extracellulaire) ou incorporé dans la matière organique vivante (après assimilation par le phytoplancton, dans le zooplancton) et la matière organique morte (dans les pelotes fécales, dans les organismes en décomposition). On retrouve aussi la fraction PFe dans des formes lithogéniques et détritiques : principalement des aluminosilicates et des oxydes et hydroxydes

de fer, dont les formes cristallines sont les plus réfractaires (e.g., goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), hématite (Fe_2O_3); Wells et al., 1983).

On détermine le PFe soit i) de manière directe, à partir de la fraction particulaire déposée sur le filtre, soit ii) en utilisant à la fois la fraction dissoute (DFe) et la fraction dite « total dissolvable Fe » (TDFe) obtenue à partir d'un échantillon non filtré et acidifié. La soustraction du DFe au TDFe donne le PFe_{app} qui correspond à la fraction particulaire la moins réfractaire (influencée par la durée d'acidification notamment). La quantification du PFe_{app} semble cependant dépendante des paramètres d'acidification (durée, pH) rendant cette technique discutable.

Les concentrations de PFe observées dans l'océan sont très variables : souvent proches de 0.1nM en océan ouvert mais pouvant descendre jusqu'à 0.02nM en zone HNLC (Sarhou et al., 1997) et atteignent des valeurs de 100-800nM dans les eaux côtières (Wu et Luther, 1996).

a-2 Fer dissous (DFe)

Le Fer dissous est la fraction à laquelle on s'intéresse le plus car c'est celle qui est supposée être assimilable par le phytoplancton (cette notion sera discutée par la suite). Les concentrations en DFe observées dans l'océan ouvert vont de 0,02 (dans les zones HNLC) à 0,5 nM dans la couche de surface et de 0,3 à 1,4nM dans l'océan profond (Johnson et al., 1997 ; Bruland et Rue, 2001 ; de Baar et de Jong, 2001 ; Sarhou et al., 2003). En zone côtière, les concentrations peuvent aller jusqu'à 100nM et plus dans les estuaires (de Baar et de Jong, 2001). Les mesures de DFe réalisées à ce jour sont encore inégalement réparties et particulièrement insuffisantes dans l'océan profond et l'océan Austral.

La fraction dissoute se décompose en une fraction soluble et une fraction colloïdale.

➤ *Fer soluble (SFe)*

La fraction de Fe soluble est celle qui passe à travers un filtre de porosité 0.02 μm . Elle contient les 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 de faible masse moléculaire. Bien qu'elles restent encore très peu documentées, les concentrations SFe semblent peu variables selon les régions. Le profil vertical du SFe est de type sel nutritif, et les concentrations observées sont comprises entre 0.05 à 0.6nM (Wu et al., 2001 ; Nishioka et al., 2001 ; Bergquist et al., 2007). Les profils verticaux de SFe montrent un minimum de concentration en surface, suggérant que cette fraction est la fraction biodisponible pour le phytoplancton (Wu et al., 2001).

➤ *Fer colloïdal (CFe)*

La fraction colloïdale correspond à des petites particules appelées colloïdes dont la taille est comprise entre 0.40 (ou 0.2) et 0.02 μm . Elle est mise en évidence par mesure directe du CFe, collecté par filtrations croisées (i.e., une filtration à 0.45-0.2 μm et une autre à 0.02 μm), ou bien par mesures du DFe et SFe avec soustraction du SFe au DFe.

Wu et al. (2001) ont montré que dans certaines régions océaniques la fraction colloïdale représente 80 à 90% du DFe dans la couche de surface de l'océan et entre 30 à 70% dans les couches profondes de la colonne d'eau. Il semblerait que la fraction colloïdale soit celle qui connaît les variations spatio-temporelles les plus importantes, et notamment dans les zones de forte production biologique (Nishioka et al., 2005 ; Bergquist et al., 2007 ; Ussher et al., 2010). Il a été montré que certaines espèces de phytoplancton peuvent utiliser le CFe pour leur croissance bien que son assimilation soit moins efficace (e.g., Nodwell et Price, 2001 ; Chen et al., 2003).

La formation et l'origine des colloïdes sont encore très mal connues. Les colloïdes contenant du Fe peuvent être inorganiques (oxydes et hydroxydes de fer authigéniques) ou organiques (complexe organique de Fe principalement).

La présence de colloïdes organiques en suspension augmenterait le temps de résidence du Fe dans la couche de surface (Nodwell et Price, 2001). Cependant dans certains contextes, les colloïdes en fortes concentrations ont tendance à s'agréger par floculation (dans les estuaires) ou par adsorption (« scavenging ») jusqu'à former des particules dont la vitesse de chute est significative, ils peuvent aussi s'adsorber sur les particules qui chutent, ces deux processus conduisant à un transport de matière vers le fond. La question du temps de résidence de cette fraction physique et de son impact sur la biodisponibilité n'est donc pas simple.

b- Spéciation chimique

La spéciation chimique définit les différentes formes chimiques sous lesquelles existe le Fe.

b-1 Spéciation redox

Le fer présente deux degrés d'oxydation dans l'eau de mer : le Fe (II) et le Fer (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 oxydant, le Fe (II) est la forme la plus soluble mais la moins stable thermodynamiquement (Byrne et Kester, 1976). Il y est rapidement oxydé par le dioxygène (O₂) ou le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), la réaction étant de l'ordre de la minute (Millero et al., 1987). Globalement c'est donc le Fe (III) qui est le plus représenté dans l'océan ; les espèces inorganiques de Fe(III) les plus abondantes dans l'eau de mer à pH=8 sont (par ordre décroissant) Fe(OH)₃, [Fe(OH)₄]⁻, [Fe(OH)₂]⁺ (Ussher et al., 2004). Du fait de la faible solubilité du Fe (III) et de ses produits d'hydrolyse, des particules d'hydroxyde de Fe ont tendance à se former (e.g., Millero, 1998).

Contrairement à ce que prévoit la thermodynamique des réactions redox à l'équilibre en conditions oxydantes dans l'eau de mer (Stumm et Morgan, 1996), on trouve du Fe (II) à l'état quasi-stationnaire à des concentrations non négligeables (e.g., Croot et al., 2001 ; Bowie et al., 2002 ; Boye et al., 2003 ; Ussher et al., 2007) grâce aux processus physico-chimiques de réduction du Fe (III). Les formes de Fe (II) inorganique les plus abondantes dans une eau de mer à pH=8 sont (par ordre décroissant) Fe²⁺ et Fe(CO₃) (Ussher et al., 2004). Le processus de réduction le plus étudié est la photoréduction des espèces de Fe(III) dans la couche de surface par irradiation UV (e.g., Wells et Mayer, 1991 ; Barbeau, Rue, et al., 2001 ; Rijkenberg et al., 2005), processus qui favoriserait la biodisponibilité du fer par transformation du fer colloïdal en formes plus assimilables (Wells et Mayer, 1991 ; Johnson et al., 1994 ; Miller et Kester, 1994). La photoréduction du Fe a aussi lieu dans les aérosols lors du transport éolien du Fe (e.g., Jickells, 1999). D'autres réactions de réduction ont lieu dans les environnements réducteurs tels que ceux liés à l'activité bactérienne en sub-surface du sédiment (Canfield et al., 1993), ou encore dans les pelotes fécales ou neiges marines en suspension dans la colonne d'eau (Wells et al., 1995).

La spéciation redox ne peut pas être étudiée indépendamment de la spéciation organique puisque la quasi-totalité du Fe dans l'eau de mer est présente sous forme de complexe organique (cf. ci-après). La figure 1.8 illustre ces interactions. La spéciation redox du DFe est en réalité contrôlée par les variations de stabilité des complexes organiques (pH et pE dépendantes) et non de leurs espèces libres hydrolysées (pH dépendantes).

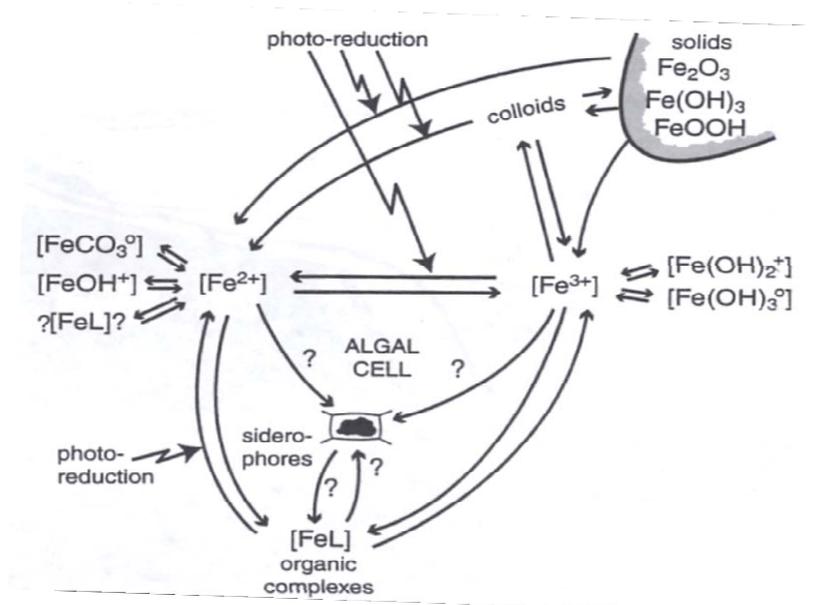


Figure 1.8 : Intervention de la photoréduction dans la spéciation physico-chimique du Fe dans l'eau de mer. (de Baar et de Jong, 2001)

b-2 Spéciation inorganique

En absence de ligands organiques, la solubilité du fer inorganique (principalement sous forme hydrolysée) est telle qu'elle ne permet pas l'existence de concentrations de Fe de plus de 0,1 nM (Kuma et al., 1996 ; Wu et al., 2001 ; Liu et Millero, 2002). Lorsque ces concentrations dépassent des valeurs proches de 0,1 nM, le Fe précipite sous forme d'oxydes et d'hydroxydes de fer (III). Dans un premier temps ces espèces restent relativement labiles mais, avec le temps, les hydroxydes de fer polymérisent, se déshydratent et cristallisent, ce qui diminue leur solubilité (e.g., Kuma et al., 1996 ; 2000). 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 (estuaires, certaines eaux en contact avec le sédiment) que ce processus prend une place déterminante dans la spéciation du Fe et dans la dynamique des particules.

b-3 Spéciation organique et complexation

Le fer dans l'eau de mer est très souvent rencontré sous la forme de complexe, c'est-à-dire l'association entre un ion Fe³⁺ ou Fe²⁺ et un ligand. La distribution du DFe dans l'océan semble étroitement liée à la présence de ces ligands. Ces ligands semblent toujours en excès par rapport au DFe dans l'océan (e.g., Boye et al., 2001 ; Gerringa et al., 2008). Buck et Bruland (2007) ont mis en évidence une corrélation significative entre les concentrations de ligands forts et les concentrations de DFe dans l'océan, quand ces dernières sont supérieures à 0.2nM. Ces ligands peuvent être inorganiques ou organiques, mais semblent largement dominés par des espèces organiques. En effet plus de 90% du DFe serait complexé avec des ligands organiques (Gledhill et van den Berg, 1994 ; van den Berg, 1995 ; Rue et Bruland, 1995).

La nature, l'identité, l'origine et les propriétés chimiques des ligands organiques s'associant avec le Fer sont encore très peu connues. On caractérise principalement ces ligands par leur force ou constante de stabilité conditionnelle (qui mesure le pouvoir de complexation du ligand avec le Fe^{3+}). Les constantes de stabilités conditionnelles ($\log K_{\text{FeL}}$) observées vont de 18 à 23 (Witter et al., 2000), permettant la distinction de deux classes de ligands suivant leur capacité à complexer le Fe^{3+} : les ligands « forts » (L_1) et les ligands « faibles » (L_2).

De nombreuses études s'intéressant aux ligands complexant de Fe proposent une origine biologique (e.g., van den Berg, 1995 ; Rue et Bruland, 1997 ; Boye et van den Berg, 2000). Un des mécanismes le plus évoqué est celui de la production de ces ligands par les micro-organismes marins. Des molécules telles que les sidérophores, présentant des caractéristiques similaires aux ligands forts (Witter et al., 2000 ; Macrellis et al., 2001), sont produites notamment par des bactéries hétérotrophes et des cyanobactéries limitées en Fe, et seraient libérées dans le milieu afin de favoriser leur assimilation du Fe (Bruland et al., 1991). Ces ligands peuvent aussi provenir de la dégradation de la matière organique exportée (directement issue du matériel organique ; Buck et Bruland, 2007). Les lyses d'origine virale pourraient jouer un rôle important dans le recyclage des complexes organiques de Fe (Poorvin et al., 2004 ; Mioni et al., 2005).

Le sédiment a été mis en évidence comme une source de ligands (Boye et al., 2003 ; Buck et Bruland, 2007 ; Gerringa et al., 2008). Buck et Bruland (2007) expliquent l'abondance de ligands dans les eaux porales sédimentaires par recyclage de ligands initialement présents dans la colonne d'eau. Des ligands adsorbés à la surface d'oxydes de Fe se seraient retrouvés entraînés dans le sédiment, où ils auraient été libérés dans l'eau porale lors de la réduction de ces oxydes, diffusant vers la colonne d'eau et permettant par la même occasion le transport de Fe en phase dissoute, depuis le sédiment réducteur jusqu'à la colonne d'eau oxydante (Gerringa et al., 2008).

Malgré les incertitudes qui demeurent sur l'origine des ligands, il est dorénavant avéré que la complexation organique du Fe(III) augmente significativement la solubilité du Fe dans l'eau de mer (Kuma et al., 1996 ; Johnson et al., 1997), en stabilisant les formes Fe(III) dans la phase dissoute notamment.

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'oxydation, à la fois en stabilisant le Fe (II) et en favorisant son oxydation (e.g., Welch et al., 2002), mais influencent aussi la photoréduction du Fe, à la fois en favorisant la photoréduction et en la limitant du fait de la forte affinité du ligand avec le Fe(III) (Barbeau, Rue, et al., 2001 ; Croot et al., 2001 ; Boye et al., 2003 ; Rijkenberg et al., 2006). Certains ligands peuvent aussi favoriser la dissolution du Fe (particulaire ou des colloïdes) en espèces plus solubles (Croot et 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 (si elle est favorisée ou inhibée) est toujours source de débat (e.g., Hutchins et al., 1999 ; Sunda, 2001).

c- Schéma synthétique

De nombreux processus de transfert interviennent entre les différentes phases physico-chimiques de Fe décrites précédemment. La figure 1.9 résume la complexité de la spéciation physico-chimique du Fe détaillée dans les paragraphes précédents et fait apparaître les processus à l'origine de la dynamique existant entre les différentes fractions de Fe.

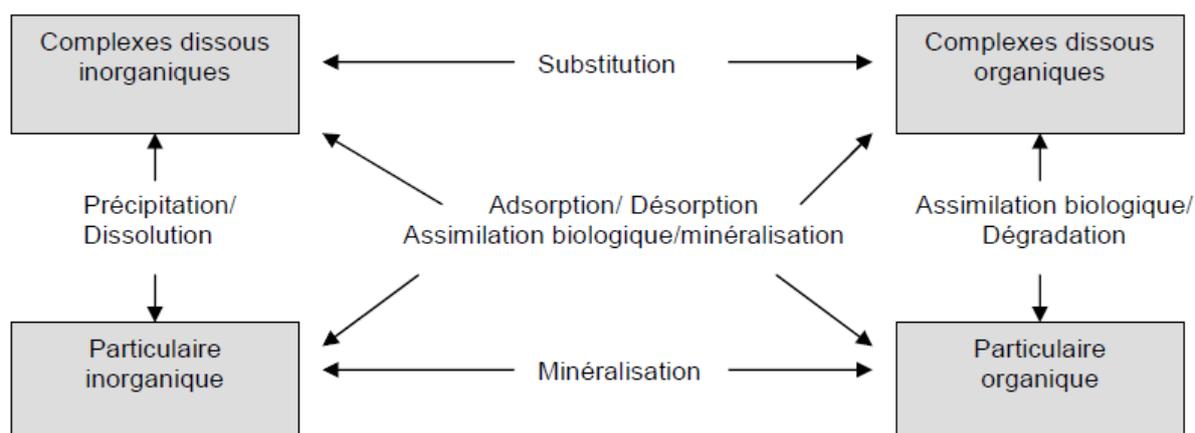


Figure 1.9 : Les différentes formes physico-chimiques du Fe ainsi que les processus permettant le transfert d'une fraction à une autre. (adapté de Ussher et al., 2004)

2.2.2 Processus qui contrôlent la distribution du Fe

Les grands processus qui contrôlent la distribution du Fe dans l'océan sont détaillés ci-après.

a- Équilibre dissous / particulaire et « scavenging »

Le scavenging, qui est le processus de capture d'un élément dissous par adsorption inorganique sur les particules, est l'un des 2 puits du DFe dans l'océan. Il est notamment fonction de la concentration en DFe et en particules. Deux familles de particules sont souvent distinguées, chacune présentant une dynamique spécifique (de Baar et de Jong, 2001). Les petites particules ou colloïdes (< 0.40µm) présentent un temps de résidence relativement long en raison d'un taux de chute négligeable. De ce fait, la fraction DFe et les sites d'adsorption présents à la surface de ces particules sont à l'équilibre. Les grosses particules, principalement biogéniques (pelotes fécales, neiges marines, macroplancton mort et tout autre débris organique de grande taille), ont un taux de chute significatif. Ces particules sont produites dans la zone euphotique lors des événements de floraisons phytoplanctoniques (« bloom ») une ou deux fois par an. En chutant, elles capturent les petites particules qu'elles rencontrent sur leur passage, par agrégation (figure 1.10). En dehors de ces événements ponctuels, l'équilibre entre la phase dissoute et la phase adsorbée sur les petites particules est rétabli.

Le DFe s'adsorbe préférentiellement sur 3 types de surfaces particulières : les oxydes de ferromanganèse fraîchement formés, les argiles minérales (Charlet et Tournassat, 2005) et, surtout, les groupements fonctionnels organiques avec lesquels les espèces hydrolysées de Fe (III) ont de fortes affinités et forment des complexes. L'adsorption de DFe peut aussi avoir lieu sur des minéraux d'origine atmosphérique (Zhuang et 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 (Fe(III) hydrolysé principalement), elles vont avoir tendance à précipiter en oxydes et hydroxydes de Fe, augmentant ainsi la concentration de particules et donc le scavenging.

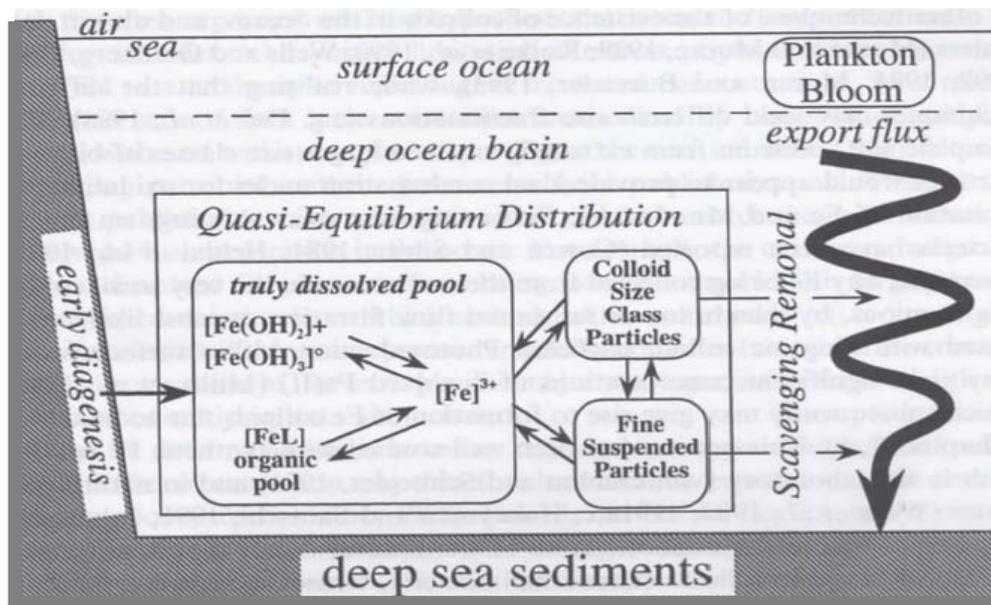


Figure 1.10 : Schéma représentant le scavenging en océan profond, ainsi que la dynamique et les équilibres associés. (de Baar et de Jong, 2001)

b- Impact de l'activité biologique

b-1 Les acteurs de l'activité biologique et dynamique particulière associée

Les acteurs de l'activité biologique sont le phytoplancton, le zooplancton et les bactéries (dont certaines peuvent faire parti du phytoplancton). Ces organismes peuvent mesurer entre quelques 0.1µm (picoplancton) et plus de 2 mm (macrozooplancton). Le phytoplancton réalise la photosynthèse et synthétise sa propre matière organique à partir d'énergie lumineuse et de nutriments inorganiques, il vit donc dans la zone euphotique. Le zooplancton est hétérotrophe, soit brouteur (filtreur), i.e., il se nourrit de phytoplancton, soit prédateur, i.e., il se nourrit de zooplancton. Le zooplancton prédateur est la seule variété capable de migrer dans la colonne d'eau (souvent entre zone euphotique et couche sous-jacente non appauvrie en nutriments). Il excrète de la matière particulaire et dissoute, et relargue de l'ammonium notamment. Certaines espèces de zooplancton sont à l'origine des neiges marines (sorte de sphère organique qui leur sert de filtre). Les bactéries vivent du recyclage de la matière organique et de nutriments inorganiques (comme le phytoplancton). Dans l'océan profond et le sédiment, les bactéries, en interaction avec le zooplancton, sont responsables de la reminéralisation de la plus grande majorité de la matière organique exportée depuis la surface. En surface les bactéries entrent en compétition avec le phytoplancton pour la consommation des nutriments.

Au printemps typiquement (avec la reprise de l'ensoleillement), après mélange hivernal et accumulation de nutriments dans la zone euphotique, le phytoplancton (algues et bactéries autotrophes) croît très rapidement, accompagné du zooplancton, jusqu'à épuisement des ressources en nutriments. Ces phénomènes sont appelés « blooms » ou floraisons planctoniques. Ils présentent une variabilité saisonnière le plus souvent, mais peuvent s'adapter à la variabilité de la source de nutriments.

C'est lors de ces floraisons qu'un flux de particules de grande taille chutant dans la colonne d'eau se met en place. Ces particules biogéniques provenant de l'écosystème planctonique de surface (organismes morts, pelotes fécales et neiges marines) constituent le vecteur privilégié de matériel depuis la surface vers les couches plus profondes et le sédiment. Ce système de convoyage vertical est d'autant plus efficace qu'il balaie la colonne des particules de plus petites tailles (par agrégation) et de la fraction dissoute (par scavenging).

b-2 Activité biologique et cycle interne du Fe

Comme pour N, P et Si, le DFe dans l'océan présente généralement un profil de type « nutritif », visible à la figure 1.11, témoignant du rôle fondamental de la consommation biologique sur la distribution DFe dans l'océan. Le Fe se distingue des autres nutriments par le fait qu'il ne présente pas de fractionnement inter océan, i.e., que les concentrations DFe ne varient pas significativement dans l'océan profond d'un bassin à l'autre (augmentant avec l'âge de la masse d'eau). Johnson et al. (1997) expliquent le plafonnement des concentrations de DFe dans l'océan profond par la complexation organique.

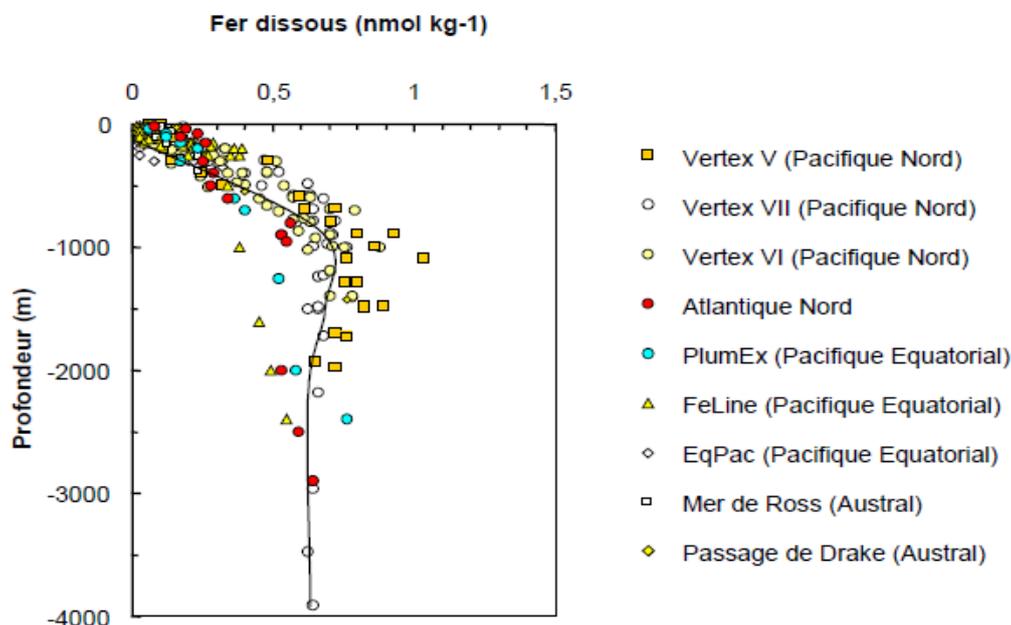


Figure 1.11 : Profil vertical des concentrations en fer dissous pour différents bassins océaniques. (Johnson et al., 1997)

Le second puits de DFe dans l'océan est l'assimilation biologique via le phytoplancton dans la couche éclairée (couche euphotique). Le fer fait partie des micronutriments essentiels à la croissance du phytoplancton et est consommé avec un taux de capture relativement reproductible. Sunda et Huntsman (1995) ont déduit un rapport Fe/C de 2,2 à $4,10^{-6}$ mol/mol (soit une extension du rapport de Redfield pour le fer de 106C : 16N : 1P : 0,0003Fe), reflétant la production primaire en conditions « normales » (i.e., non limitée par le Fe). D'autres études ont montré que ce rapport pouvait varier suivant les espèces phytoplanctoniques présentes (de $2,5.10^{-6}$ pour du nanoplancton à 200.10^{-6} chez

certaines diatomées ; Fung et al., 2000 ; de Baar et de Jong, 2001) et suivant les ressources en fer biodisponibles dans le milieu (rapport plus important en zone côtière qu'en océan ouvert et région HNLC ; Sarthou et al., 1997 ; Schmidt et Hutchins, 1999). Ce ratio, tel qu'il est mesuré, ne tient pas compte de la distinction entre le Fe intracellulaire (assimilé par les organismes) et extracellulaire (adsorbé à la surface des particules biogéniques) et englobe donc aussi l'adsorption de DFe à la surface des particules de plancton.

Au sein et sous la zone euphotique a lieu la dégradation de la matière organique (ou reminéralisation) qui consomme de l'oxygène et transfert du Fe de la fraction organique particulaire à la fraction dissoute. La reminéralisation dans la colonne d'eau est principalement réalisée par l'activité bactérienne (bactéries hétérotrophes) mais aussi par le zooplancton, et notamment par les brouteurs protistes (Hutchins et Bruland, 1994 ; Barbeau et al., 2001a). Cette production de DFe constitue le stock de Fe régénéré qui est advecté et/ou diffuse lentement vers la surface.

2.3 Cycle du Fe, synthèse

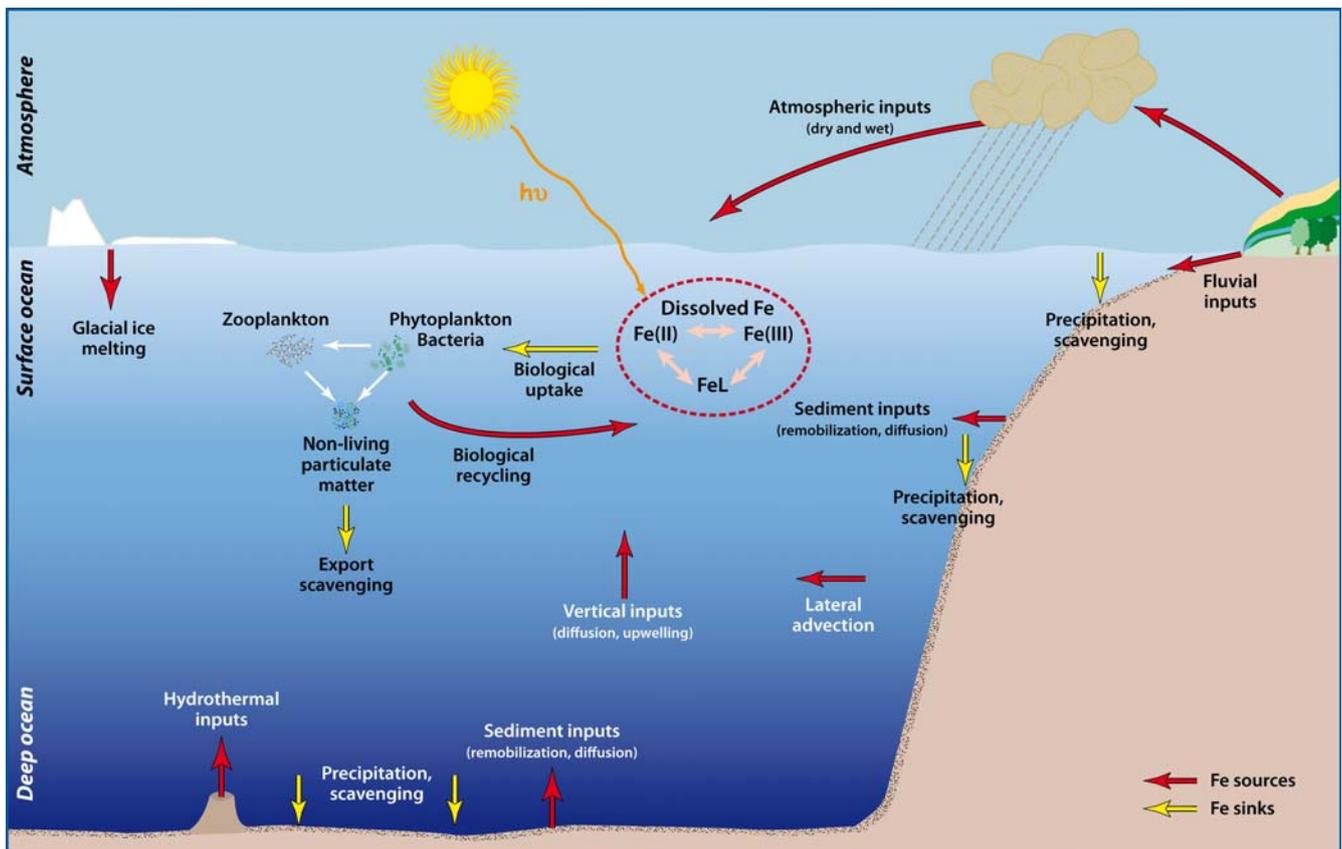


Figure 1.12 : Schéma du cycle du Fe dans l'océan. (Sarthou, 2009)

Ainsi la distribution du Fe dans l'océan est contrôlée par un équilibre dynamique dans lequel interviennent : les sources de Fe et leur transport, la biologie, les processus d'échanges dissous / particulaire influencés par la complexation organique notamment, et l'export des particules vers le sédiment. Un schéma du cycle du Fe océanique est représenté à la figure 1.12.

Bien que notre compréhension du cycle du fer dans l'océan se soit nettement améliorée, notamment grâce aux progrès considérables des techniques de dosage du fer, de nombreuses questions restent en suspens. Pour les modèles biogéochimiques globaux, une des questions fondamentales qui persiste concerne les sources. Bien qu'il soit désormais admis que les sédiments et les poussières atmosphériques contribuent tous deux et de manière significative aux flux globaux de DFe à l'océan, leur quantification demeure imprécise et controversée. Si cette question se pose à l'échelle globale, elle se pose également à l'échelle d'une province océanique, à savoir : quelle est l'origine du fer qui alimente la production primaire de surface ?

A une échelle encore plus restreinte, celle de la colonne d'eau, le fer existe sous une multitude de formes physico-chimiques qui sont en perpétuelles interactions via des processus transférant du fer de l'une à l'autre. Bien que les différentes formes soient de mieux en mieux caractérisées et que la cinétique de certains processus ait été étudiée, on n'a encore qu'une vision floue de cet ensemble complexe qu'on appelle le cycle interne du fer dans la colonne d'eau.

Dans ce contexte, la section suivante présente le nouvel outil que constituent potentiellement les isotopes du fer dans la colonne d'eau, et décrit dans quelle mesure cet outil pourrait nous aider à éclaircir certains aspects du cycle du fer dans l'océan.

3. LES ISOTOPES DU FER DANS L'OCEAN

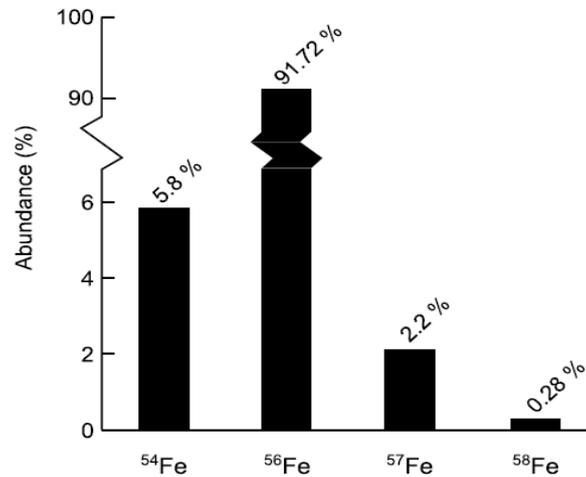


Figure 1.13 : Abondances relatives des isotopes stables du fer sur Terre

Le fer possède 6 isotopes, du ^{54}Fe au ^{59}Fe dont 4 isotopes stables rencontrés sur Terre avec les abondances suivantes : 5.80, 91.71, 2.20 et 0.28% pour respectivement le ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe et ^{58}Fe (figure 1.13). La composition isotopique du fer d'un échantillon (ou CI du Fe) est exprimée par la notation $\delta^{56}\text{Fe}$ ¹ qui exprime la déviation du rapport $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ de l'échantillon par rapport à celui d'une référence. Le $\delta^{56}\text{Fe}$ est exprimé à l'équation 1.1 en ‰. Ici et dans l'ensemble de ce manuscrit, la référence utilisée pour le $\delta^{56}\text{Fe}$ est un standard isotopique de fer certifié nommé IRMM-14 (Taylor et al., 1993).

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left[\frac{\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{IRMM-14}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad \text{équation (1.1)}$$

Avant d'analyser le potentiel des isotopes du fer dans l'océan, quelques notions élémentaires d'isotopie vont d'abord être présentées, puisqu'elles nous seront nécessaires par la suite. Alors nous nous intéresserons brièvement aux CI du fer observées à l'échelle terrestre, puis aux signatures des différentes sources de fer dans le milieu océanique. Enfin nous aborderons les nombreux processus qui semblent fractionner les isotopes du fer et qui peuvent intervenir dans la colonne d'eau.

¹ La composition isotopique peut aussi être exprimée par le $\delta^{57}\text{Fe}$ (correspondant à la même formule mais avec le rapport $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$). Les fractionnements isotopiques observés étant toujours dépendants de la masse pour le fer, on peut toujours déduire le $\delta^{56}\text{Fe}$ à partir du $\delta^{57}\text{Fe}$. On trouve également des études dont la formule du $\delta^{56}\text{Fe}$ utilise une normalisation avec une autre composition isotopique de référence, notamment celle des roches ignées (la composition isotopique moyenne des roches ignées, relative à l'IRMM, étant admise à $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM}}(\text{IG}) = 0.09\text{‰}$) pour le groupe dans lequel figurent B.L. Beard et C.M. Johnson, ou encore celle de la moyenne des roches de la croûte terrestre (Poitrasson, 2006). Dans la suite de ce manuscrit, toutes les compositions isotopiques seront exprimées en $\delta^{56}\text{Fe}$ relatif à l'IRMM sauf celles notées $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IG}}$ dans les figures 1.16.

3.1 Notions élémentaires d'isotopie

Lorsqu'on est en présence d'un processus (physique, chimique ou biologique) qui transfère du fer entre 2 réservoirs (ou entre 2 phases ou espèces chimiques), il peut arriver que l'un des 2 réservoirs se retrouve enrichi en un isotope i par rapport à l'autre réservoir. C'est ce que l'on appelle le fractionnement isotopique.

On définit le facteur de fractionnement isotopique α_{A-B} entre les réservoirs A et B comme indiqué par l'équation (1.2a) pour le rapport $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$. On utilise aussi la notation $\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B}$ qui est la différence des $\delta^{56}\text{Fe}$ des réservoirs A et B et qui dépend directement de α_{A-B} (équations 1.2b et 1.3). Ainsi si $\alpha_{A-B}=1.001$, A et B sont fractionnés de 1‰.

$$\alpha_{A-B} = \frac{\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_A}{\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_B} \quad \text{et} \quad \Delta^{56}\text{Fe}_{A-B} = \delta^{56}\text{Fe}_A - \delta^{56}\text{Fe}_B \quad \text{équations (1.2a et 1.2b)}$$

$$\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad \text{ou} \quad \alpha_{A-B} \approx \exp\left(\frac{\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B}}{1000}\right) \quad \text{équations (1.3a et 1.3b)}$$

Pour les éléments ayant au moins 3 isotopes, on peut exprimer le fractionnement à partir de différents rapports, donc obtenir différents facteurs de fractionnement, par ex. $\alpha_{A-B}^{i/k}$ et $\alpha_{A-B}^{j/k}$. Dans de nombreux cas, il existe une relation entre l'intensité du fractionnement entre 2 isotopes et la différence de masse entre ces 2 isotopes, on parle de fractionnement dépendant de la masse. Les relations qui lient l'intensité des fractionnements aux écarts de masses sont appelées loi de fractionnements isotopiques dépendant de la masse. Elles sont de type linéaire, puissance ou exponentielle. Le plus couramment, c'est la loi exponentielle qui décrit le plus fidèlement les fractionnements observés. Elle est exprimée à l'équation 1.4 pour le rapport 56/54.

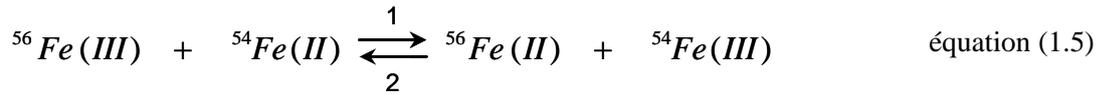
$$\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_A \approx \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_B \cdot \left[\frac{M(56)}{M(54)}\right]^f \quad \text{équation (1.4)}$$

où $M(i)$ est la masse molaire de l'isotope i et $\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_X$ est le rapport dans le réservoir X. f est le coefficient indépendant de la masse pour la loi exponentielle du fractionnement de la masse.

Tous les fractionnements isotopiques qui ont été mis en évidence pour le fer seraient dépendants de la masse (par conséquent nous n'aborderons pas les fractionnements isotopiques indépendants de la masse dans cette thèse). α_{A-B} peut refléter soit i) un fractionnement dit thermodynamique ou à l'équilibre, soit ii) un fractionnement cinétique.

3.1.1 Fractionnement à l'équilibre

L'effet isotopique thermodynamique ou à l'équilibre, entre des molécules (avec un élément commun) ou entre des phases présentes à l'équilibre, peut être décrit comme une réaction d'échange (équation 1.5). Appliqué à l'équilibre d'oxydo-réduction du fer, qui caractérise l'échange d'un électron entre les phases Fe(II) et Fe(III), on a l'équation 1.5.



Le sens 1 correspond à l'oxydation du ${}^{54}\text{Fe}$ du réservoir A et la réduction du ${}^{56}\text{Fe}$ de réservoir B alors que le sens 2 correspond aux réactions inverses. On peut alors exprimer la constante d'équilibre K_{eq} (équations 1.6 et 1.7), comme le rapport des ${}^m K$. Les ${}^m K$ sont les constantes à l'équilibre de chacune des espèces ${}^m\text{Fe}(\text{III})$ et ${}^m\text{Fe}(\text{II})$ et peuvent s'écrire comme le rapport des ${}^m k_1$ et ${}^m k_2$. ${}^m k_1$ et ${}^m k_2$ sont les constantes cinétiques respectives des réactions 1 et 2, définies chacune comme la dérivée temporelle des concentrations des produits (ou des réactifs). Elles sont dépendantes de la température notamment.

$$K_{eq} = \frac{{}^{56}K}{{}^{54}K} = \frac{({}^{56}k_1/{}^{56}k_2)}{({}^{54}k_1/{}^{54}k_2)} \quad \text{et} \quad \alpha_{eq} = K_{eq}^{(1/n)} \quad \text{équations (1.6) et (1.7)}$$

Le facteur de fractionnement isotopique (équilibre) α_{eq} est défini par la constante K_{eq} de cette réaction d'échange (équation 1.7) où n est le nombre d'atomes échangés. L'effet isotopique à l'équilibre est donc dépendant de la température (T) ; plus la température est élevée et moins l'amplitude de l'effet isotopique à l'équilibre est grand.

D'après Schauble et al. (2004), l'amplitude du fractionnement isotopique à l'équilibre dépend de propriétés telles que : i) l'importance du degré d'oxydation de l'élément, ii) les liaisons faisant intervenir des éléments de forte électronégativité, iii) les liaisons fortement covalentes d'éléments de même électronégativité, iv) certaines configurations électroniques pour les éléments de transition, v) un faible degré de coordination. Globalement, les isotopes lourds d'un élément ont tendance à se concentrer dans les substances avec lesquelles l'élément forme les liaisons chimiques les plus fortes.

3.1.2 Fractionnement cinétique

Lorsqu'une réaction chimique ne présente pas de réaction inverse significative (trop lente par exemple), c'est-à-dire qu'on peut considérer que la réaction est unidirectionnelle, alors on s'intéresse au fractionnement cinétique.

Toute réaction chimique s'effectue avec une vitesse différente (caractérisée par la constante cinétique k) suivant l'isotope considéré. La relation entre la masse de l'isotope et l'énergie de la liaison chimique implique que les isotopes les plus légers sont transférés plus rapidement que les lourds vers les produits. Dès lors, un fractionnement cinétique dépendant de la masse impliquera des faibles valeurs de deltas dans les produits. Dans la configuration où on a production de B à partir de A ($A \rightarrow B$), alors on définit α_{ci} comme à l'équation 1.2a.

Les effets isotopiques cinétiques sont généralement plus importants que les effets isotopiques d'équilibre. Ceci s'explique par le fait que le processus d'équilibre correspond à deux processus de direction opposée qui se compensent. De la même façon que les effets d'équilibre, ils diminuent avec l'augmentation de la température.

En réalité, le fractionnement isotopique peut être intermédiaire entre un fractionnement à l'équilibre ou cinétique.

3.1.3 Modèles de fractionnement

Dans certains cas, l'avancement de la réaction, ou mécanisme qui engendre le fractionnement, va modifier les $\delta^{56}Fe$ des réservoirs A et B. Il est alors nécessaire de modéliser le système pour caractériser le fractionnement (déterminer son α_{A-B}) et prévoir l'évolution des compositions isotopiques (ou CI) de chacun des réservoirs. Deux modèles sont communément utilisés : le système fermé à l'équilibre et la distillation de Rayleigh. La figure 1.14 compare ces deux modèles de fractionnement isotopiques dans le cas d'une phase A qui réagit pour former une phase B avec un coefficient de fractionnement à l'équilibre $\alpha_{A-B}=1,0015\%$. Cette figure montre comment évolue la composition isotopique d'un élément E dans le réactif et le produit lors de la réaction. On décrit l'avancement de la réaction par le paramètre f , qui représente la fraction du réactif A restant à un moment donné.

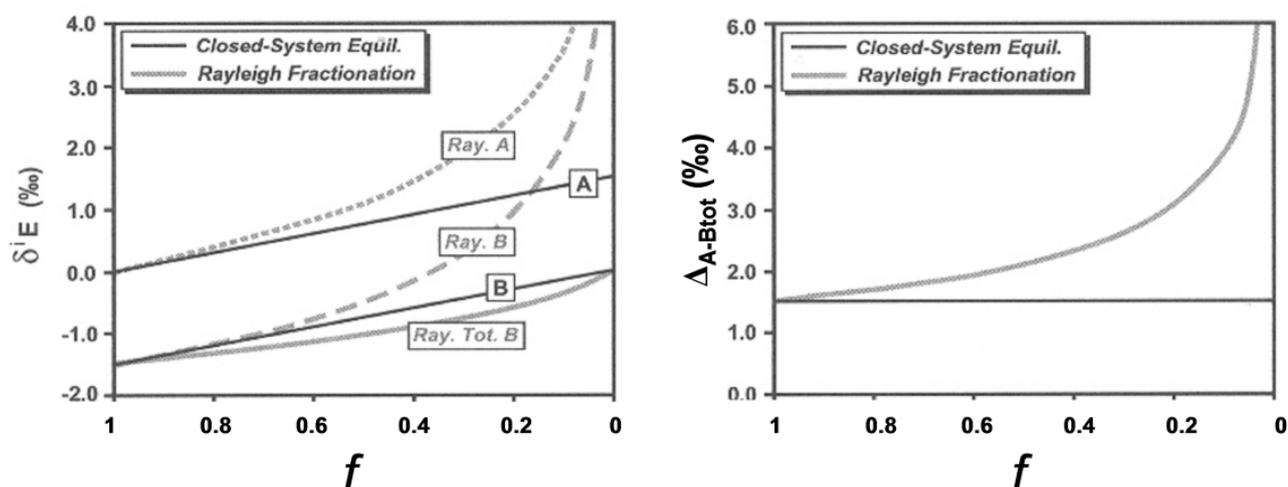


Figure 1.14 : Modèle de fractionnement isotopique dans un système clos à l'équilibre et par distillation de Rayleigh.

a- Système fermé à l'équilibre

Dans le cas d'un système clos dans lequel les espèces A et B sont en perpétuel équilibre (lignes en noir), la composition isotopique des phases A et B évolue de telle sorte que la composition isotopique du système A+B est constante au cours du temps. En fin de réaction, la phase B formée a la même composition isotopique que la phase A initiale. A tout moment, on a $\Delta^{56}Fe_{A-B} = \delta^{56}Fe_A - \delta^{56}Fe_B$, $\Delta^{56}Fe_{A-B}$ étant constant au cours de la réaction. L'expression de la CI de A est indiquée à l'équation 1.8. Ce modèle est cohérent avec l'évolution de la composition isotopique d'un système dans lequel la réaction est complète, quel que soit la valeur du coefficient de fractionnement isotopique.

$$\delta^{56}Fe_A \approx \delta^{56}Fe_{SYS} + (f - 1) \cdot \Delta^{56}Fe_{B-A} \quad \text{équation (1.8)}$$

Dans de nombreux cas, on ne peut pas modéliser l'évolution des CI avec le modèle du système clos à l'équilibre, par exemple quand les deux phases ne sont pas à l'équilibre isotopique ou que le système est ouvert. Dans ce cas, on utilise le modèle de distillation de Rayleigh.

b- Distillation de Rayleigh

Le modèle de distillation de Rayleigh est utilisé pour décrire les systèmes dont le produit (réservoir B) est isotopiquement isolé du réactif (réservoir A) immédiatement après formation. C'est le cas dans les systèmes ouverts et pour les mécanismes considérés unidirectionnels ($A \rightarrow B$), i.e. dont la réaction de A vers B est très favorisée (parce qu'elle est plus rapide ou favorisée par un ajout d'une grande quantité de A par exemple). Le mécanisme de précipitation à partir de l'élément dissous illustre bien ce processus.

On peut alors exprimer la CI du réservoir B de deux manières différentes : i) en s'intéressant au produit B instantané (ou B_{inst} , représenté en tirets gris sur la figure 1.14) qui correspond au produit formé dans un intervalle de temps infiniment court au moment t (difficilement mesurable), ou ii) en considérant le produit accumulé, c'est à dire le réservoir total de B formé depuis le début du mécanisme (ou B_{tot} , représenté en trait plein gris). Le B_{tot} est hétérogène. Pour caractériser B_{tot} , le système doit être fermé. Alors que Δ_{B-A} est constant au cours du mécanisme (écart entre la CI de A et B_{inst} ; équation 1.9b), le $\Delta_{B_{tot}-A}$ représenté à la figure 1.14 varie d'autant plus fortement que le mécanisme est avancé. Les fractionnements associés à la distillation de Rayleigh donnent lieu à de fortes variations de compositions isotopiques aussi bien dans la phase A que dans la phase B.

α_{B-A} est tel qu'indiqué à l'équation 1.9. L'évolution de chacun des réservoirs A, B_{inst} et B_{tot} est exprimé aux équations 1.10, 1.11 et 1.12 respectivement.

$$\alpha_{B-A} = \frac{({}^{56}Fe/{}^{54}Fe)_{B_{inst}}}{({}^{56}Fe/{}^{54}Fe)_A} \quad \text{ou} \quad \Delta^{56}Fe_{B-A} = (\delta^{56}Fe_{B_{inst}})_f - (\delta^{56}Fe_A)_f \quad \text{équations (1.9a et 1.9b)}$$

$$(\delta^{56}Fe_A)_f \approx (\delta^{56}Fe_A)_{f=1} + \Delta^{56}Fe_{B-A} \ln(f) \quad \text{équation (1.10)}$$

$$(\delta^{56}Fe_{B_{inst}})_f \approx (\delta^{56}Fe_A)_{f=1} + \Delta^{56}Fe_{B-A} (1 + \ln(f)) \quad \text{équation (1.11)}$$

$$(\delta^{56}Fe_{B_{tot}})_f \approx (\delta^{56}Fe_A)_f - \Delta^{56}Fe_{B-A} \left(\frac{\ln(f)}{1-f} \right) \quad \text{équation (1.12)}$$

où $({}^{56}Fe/{}^{54}Fe)_{B_{inst}}$ est le rapport dans le produit B_{inst} , $(\delta^{56}Fe_{B_{inst}})_f$, $(\delta^{56}Fe_{B_{tot}})_f$ et $(\delta^{56}Fe_A)_f$ sont les compositions isotopiques respectives dans le produit B_{inst} , B_{tot} et le réactif A à f donné. $f=1$ représente l'état initial du système. Ce modèle est souvent utilisé pour caractériser le fractionnement associé à un processus (α_{B-A} ou Δ_{B-A}).

3.2 Les isotopes du fer sur Terre

Grâce aux progrès de la spectrométrie de masse à source à plasma (ICPMS) et en particulier à l'avènement des ICPMS à multi-collection (MC-ICPMS) sur le marché il y a ~10 ans, la précision des mesures de CI du fer a connu des améliorations considérables (Belshaw et al., 2000), permettant de résoudre les variations de compositions isotopiques naturelles jusqu'alors indétectables (Bullen and McMahon, 1998 ; Beard et Johnson, 1999). Les variations naturelles observées sur Terre ont une amplitude de 5‰ environ (Beard et Johnson, 2004 ; Severmann et al. 2010).

La compilation d'une centaine de mesures de diverses roches ignées (roches basaltiques, roches ultra-mafiques et roches ignées continentales) a montré une gamme de variation très étroite : $0.09 \pm 0.1\%$ (2σ) relativement à l'IRMM (figure 1.15 ; Beard et al., 2003a). Ainsi les roches ignées (issues de processus hautes températures) constitueraient un réservoir homogène de référence pour l'étude du cycle biogéochimique du Fe. Combinées aux roches sédimentaires détritiques, dont le taux en matière organique est faible et qui ont été peu affectées par la diagenèse (comprenant : des argiles, loess, des sédiments marins modernes et de la matière en suspension de rivières ; figure 1.16 ; Beard et al., 2003b), on obtient la composition isotopique moyenne de la croûte continentale : $0.07 \pm 0.02\%$ (Beard et Johnson, 2006 ; Poitrasson, 2006).

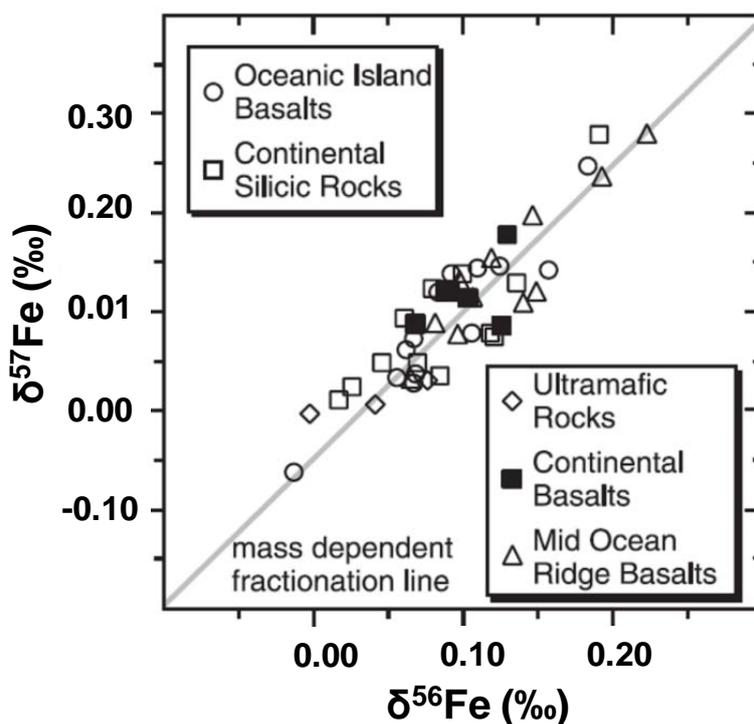


Figure 1.15 : $\delta^{57}\text{Fe}$ versus $\delta^{56}\text{Fe}$ de roches ignées (Beard et al., 2003a). Ces δ sont relatifs à l'IRMM.

En contraste avec ce réservoir crustal homogène, les produits du cycle biogéochimique du fer ou de la précipitation de minéraux à basse température ont montré des variations beaucoup plus importantes (figure 1.16 ; Beard et al., 2003b). Parmi les premiers réservoirs fractionnés identifiés, on distingue les croûtes de ferromanganèse, les BIF, les argiles riches en carbone organique (« black shales ») et les fluides hydrothermaux (figure 1.16).

Les formations de fer rubané (ou BIF pour « banded iron formations ») présentent des CI de Fe qui couvrent toute l'amplitude des variations observées sur Terre : de -2.5 à $+1.2\%$ (Beard et Johnson, 1999 ; Johnson et al., 2003 ; Beard et al., 2003a ; Johnson et al., 2008). Déposés au fond des océans entre -3.8 et -0.6 Ga par précipitation du Fe réduit présent dans l'océan, ils refléteraient le cycle biogéochimique du Fe avant et après oxygénation du système Terre, témoignant du taux d'oxygénation de l'atmosphère durant l'Archéen et le Protérozoïque (Holland, 1984). Il a alors été suggéré d'utiliser les isotopes du Fe comme traceur de la vie (terrestre et extra-terrestre) dans les environnements anciens et modernes ; Beard et al. (1999) parlent de biosignature. Très vite, des études ont montré l'existence de processus abiotiques en système aqueux pouvant générer un tel fractionnement par rapport à la valeur crustale (e.g., Anbar et al., 2000 ; Bullen et al., 2001 ; Roe et al., 2003 ; Welch et al., 2003 ; Brantley et al., 2004), les fractionnements les plus spectaculaires étant

ceux faisant intervenir une réaction redox. De nombreux articles de synthèse tentent de clarifier les processus qui fractionnent les isotopes du Fer dans la nature, mais ces phénomènes sont encore très mal compris (e.g. Anbar, 2004 ; Beard et Johnson, 2004 ; Dauphas et Rouxel, 2006).

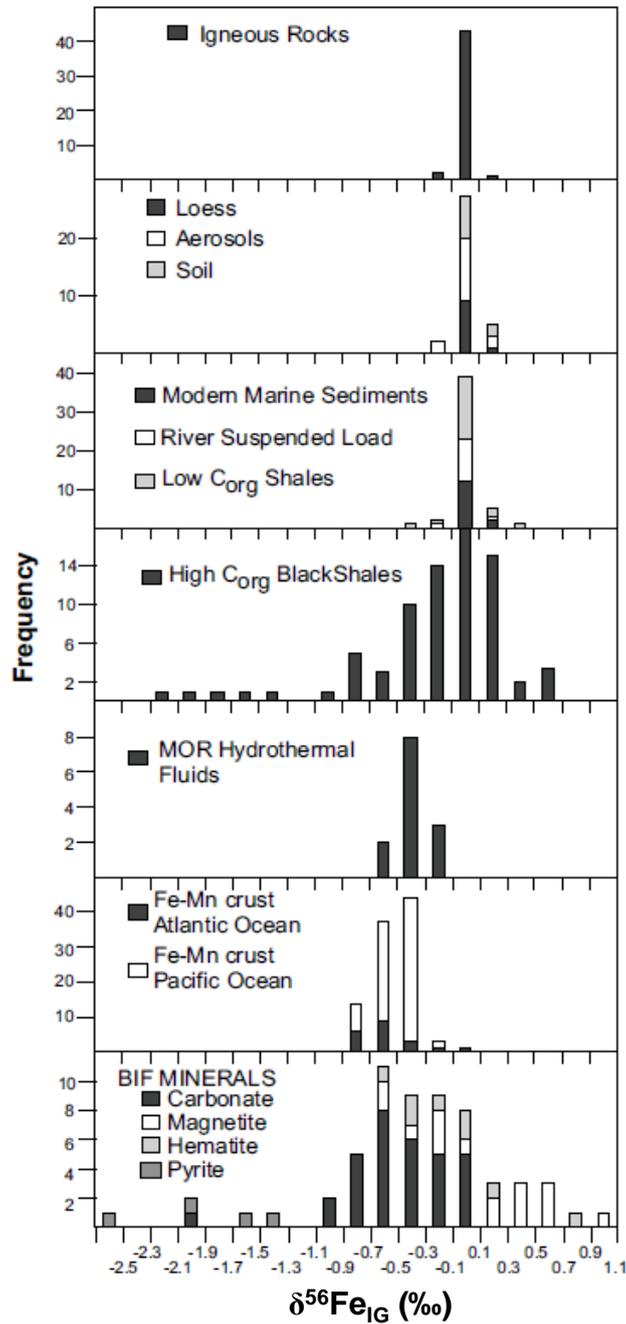


Figure 1.16 : Diagramme de fréquence de compositions isotopiques mesurées dans des roches ignées, des roches sédimentaires et des fluides hydrothermaux (Beard et Johnson, 2004). Ces CI du Fe sont relatives à la moyenne des roches ignées dont le $\delta^{56}\text{Fe}$ est 0.09‰ par rapport à l'IRMM (ajouter 0.09‰ à toutes les mesures).

3.3 Composition isotopique des sources de fer à l'océan

Cette section vise à donner un aperçu des signatures isotopiques des potentielles sources de Fe à l'océan. Ces mesures rapportées dans la littérature étant encore peu nombreuses et très localisées, il a été nécessaire de les détailler afin que leur représentativité soit discutée.

3.3.1 Dépôts atmosphériques

Quelques études ont rapporté des compositions isotopiques d'aérosols : de -0.03 à $0.24 \pm 0.08\text{‰}$ (2σ) avec une moyenne de 0.1‰ dans des aérosols continentaux (prélevés en Corée, en Chine et aux Etats-Unis) et des loess (24 échantillons ; Beard et al., 2003b), $0.13 \pm 0.10\text{‰}$ (2σ) dans un échantillon de poussières (Fantle et DePaolo, 2004), $0.05 \pm 0.14\text{‰}$ (2σ) dans un échantillon de poussières (de Jong et al., 2007), $0.08 \pm 0.04\text{‰}$ (2σ) dans des sols désertiques et $0.04 \pm 0.09\text{‰}$ (2σ) dans des poussières (Waeles et al., 2007) ainsi que $0.14 \pm 0.22\text{‰}$ (2σ) dans des aérosols urbains et de -0.08 à $0.80 \pm 0.48\text{‰}$ (2σ) dans des émissions d'une usine de métallurgie (Flament et al., 2008).

Table 1.1 : Données de CI du Fe disponibles dans la littérature pour des échantillons d'aérosols, des sols et des loess ainsi que le lieu de la collecte. Les $\delta^{56}\text{Fe}$ sont exprimés relativement à l'IRMM. Leurs incertitudes sont proches de 0.1‰ . Le 2SD correspond à la dispersion du jeu de données.

sample nature	sampling location	region type	mean $\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	2SD	n	publication
dust	Mojave desert, CA, USA	continental	0,13		1	Fantle et DePaolo, 2004
dust	Sosusvlei desert, Namibia	continental	0,05		1	De Jong et al., 2007
dust	eastern north Atlantic and Barbados	oceanic	0,04		4	Waeles et al., 2007
Total dust average			0,06		6	
Aerosols	Kosan station, korea	continental	0,11	0,23	12	Beard et al., 2003b
Aerosols	Dunhuang, China	continental	-0,04	0,16	2	Beard et al., 2003b
Aerosols	Washington DC, USA	continental	0,00	0,15	2	Beard et al., 2003b
urban aerosols	France	continental	0,14		6	Flament et al., 2008
industrial emissions	France	continental	0,34		18	Flament et al., 2008
Total dust + aerosols average			0,16		52	
Loess	Iowa and Kansas, USA	continental	0,13	0,25	4	Beard et al., 2003b
Loess	the Rhine Valley, Germany	continental	0,12	0,13	2	Beard et al., 2003b
Loess	New Zealand	continental	0,13	0,20	4	Beard et al., 2003b
soil	China - Korea	continental	0,14	0,21	8	Beard et al., 2003b
soil	San Joaquin Valley, CA, USA	continental	0,03	0,19	2	Beard et al., 2003b
desert soil	Chinese and Australian desert	continental	0,08		8	Waeles et al., 2007
Total soil and loess average			0,11		28	

Ces données ne sont pas toutes comparables étant donné que certaines sont relatives à des aérosols lithogéniques, certaines à des aérosols anthropiques et d'autres à des sédiments d'origine éolienne (table 1.1). Seulement 4 échantillons, sur les 80 disponibles, ont été collectés au dessus de l'océan. Leur CI s'inscrit dans la gamme observée en milieu continental. Malgré des natures différentes, on peut cependant considérer que ces échantillons issus d'aérosols présentent une composition isotopique relativement homogène allant de -0.03 à 0.24‰ avec une moyenne de 0.1‰ qui correspond à la valeur crustale (à l'exception de quelques échantillons d'émissions à la sortie d'usine). Mais les résultats de Flament et al. (2008) suggèrent qu'une plus grande variabilité de CI du Fe est possible, notamment dans les aérosols d'origine anthropique. Les principaux apports de fer

atmosphérique de fer à l'océan étant considérés être les poussières désertiques (Jickells et al., 2005), on peut supposer que ces échantillons ne sont pas représentatifs du fer déposé dans l'océan.

Ces données concernent uniquement le dépôt sec d'aérosols. Des expériences de lessivage d'aérosols et de sols désertiques (avec de l'acétate d'ammonium) ont mis en évidence que la fraction labile du fer aurait la même composition isotopique que la fraction totale des échantillons dans la limite de l'incertitude, soit la valeur crustale (Waeles et al., 2007). Ces expériences de lessivage ne représentent pas le panel de réactions chimiques possibles au sein d'une gouttelette d'eau (cf. section 2.2.1) et n'excluent pas la possibilité d'apport de fer via le dépôt humide qui seraient fractionnées par rapport à la valeur crustale.

A défaut d'avoir plus d'informations, nous considérerons que les dépôts atmosphériques présentent une signature isotopique très proche de la valeur crustale, comprise entre 0.0 et 0.2‰, comme reportée pour des aérosols (non anthropiques) et des dépôts issus d'aérosols.

3.3.2 Apports sédimentaires

Le flux sédimentaire benthique issu du processus de DIR (cf. section 2.1.3) présenterait une signature isotopique très distincte de la valeur crustale. Des échantillons d'eau interstitielles près de l'interface du sédiment en conditions réductrices ont montré des CI du Fe de -2.87 et -1.73 ± 0.04 ‰ (Severmann et al., 2006) et de -3.31 ± 0.07 ‰ (Homoky et al., 2009) au niveau de la marge californienne (figure 1.17). Des échantillons d'eau de mer surnageant le sédiment prélevé par chambres benthiques dans la même zone ont montré une moyenne de -2.6 (± 1.1 ‰ $n=9$; Severmann et al., 2010). Ces deux études ont été réalisées sur la marge californienne entre 70 et 500m de profondeur d'eau. Ces zones présentent un fort flux de fer à l'océan, surtout au niveau de l'embouchure des rivières où le taux d'accumulation de matière organique est fort (> 1 mmol de C/m²/j). Bergquist et Boyle (2006) ont rapporté des valeurs proches de -1.27 ± 0.28 ‰ (2σ) dans des eaux interstitielles au niveau de la marge continentale au large de l'Amazonie. Dans chacune de ces études, les auteurs attribuent ces valeurs très négatives dans la fraction dissoute du fer au processus de réduction bactérienne qui accompagne la dégradation de matière organique (DIR pour « dissimilatory iron reduction »). **La signature sédimentaire de la DIR serait donc comprise entre -3.3 et -1.3‰ pour le fer dissous, ce qui constitue les CI du Fe les plus négatives répertoriées sur Terre.**

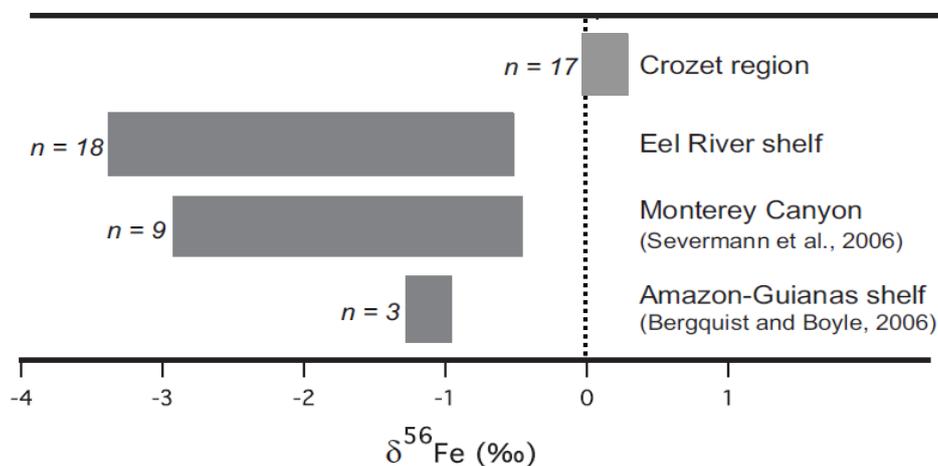


Figure 1.17 : CI du Fe observées dans des eaux interstitielles de différentes régions (Homoky et al., 2009).

En revanche, un échantillon d'eau interstitielle prélevé à l'interface de sédiments profonds (>3000m, près de l'île de Crozet dans l'océan austral) a montré une CI de $+0.15 \pm 0.05\%$. Ce résultat est très différent des précédents. Dans cette région, l'accumulation du carbone organique serait de l'ordre de $0.02 \text{ mmol de C/m}^2/\text{j}$, soit 2 ordres de grandeur inférieurs à celui de la marge californienne. Homoky et al. (2009) suggèrent que la signature très négative, observée en conditions de diagenèse très active dans les sédiments des marges continentales, serait représentative d'un intense recyclage redox du Fe. Par conséquent en dehors des zones de forte accumulation de C organique (comme à Crozet), on aurait une CI proche de la valeur crustale. Toutes les marges ne sont pas soumises à autant d'accumulation de la matière organique que la Californie (upwelling) et l'Amazone qui draine un bassin versant gigantesque.

A la section 2.1.3, nous avons introduit le processus de dissolution non réductrice du sédiment. **La signature d'un tel processus (DNR), bien qu'elle n'ait jamais été mesurée en tant que telle, pourrait correspondre à la valeur légèrement positive mesurée à Crozet (Homoky et al., 2009).**

3.3.3 Apports directs des rivières

Concernant la source fluviale, Fantle et DePaolo (2004) ont rapporté des CI de Fe de -0.78 à $0.04 \pm 0.13\%$ (2σ) dans des eaux de rivières non filtrées (8 rivières d'Amérique du Nord). La fraction du fer particulaire (PFe) collectée sur 2 de ces échantillons (sur 8 en tout) a montré des compositions isotopiques légèrement plus positives ($>0.3\%$ de plus), en accord avec les résultats de Beard et al. (2003b), qui ont mesuré des CI de PFe de $-0.04 \pm 0.02\%$ (2σ) à $0.20 \pm 0.02\%$ (2σ) dans des particules en suspension de diverses rivières. Fantle et DePaolo (2004) concluent que les apports de DFe à l'océan présenteraient une signature légèrement négative. La valeur observée par de Jong et al. (2007) dans le terme source de l'estuaire anthropique de Lescot (Belgique) est de $-0.6\% \pm 0.14\%$ (2σ) dans le DFe.

Bergquist et Boyle (2006) rapportent des CI de Fe provenant de différents sites du système Amazone avec deux types de rivières observées. Les sites présentant une forte concentration de matière en suspension montrent des CI de DFe et PFe similaires comprises entre -0.46 et $-0.09 \pm 0.24\%$ (2σ) tandis qu'au site présentant un fort taux de carbone organique dissous (dans le Rio Negro), le DFe et le PFe ont des CI très différentes, respectivement 0.28 (de 0.20 à 0.44%) et $-0.90 \pm 0.04\%$ (2σ). Ces auteurs invoquent des spéciations différentes du fer pour expliquer ces variations de CI d'une rivière à l'autre. L'étude de Ingri et al. (2006) présente des mesures de CI dans des particules de rivière boréale comprises entre -0.13 et $0.31 \pm 0.09\%$ (2σ). Ces résultats viennent appuyer cette hypothèse en suggérant une CI de Fe plutôt enrichie en isotopes lourds dans des colloïdes de type d'oxy-hydroxyde de Fer tandis qu'elle serait plutôt enrichie en isotopes légers dans des colloïdes organiques. Escoube et al. (2009) mesurent des CI de $0.36 \pm 0.06\%$ (2σ) dans la fraction dissoute et de $-0.22 \pm 0.06\%$ (2σ) dans la fraction particulaire d'une rivière (North River, USA). Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés dans le Rio Negro par Bergquist et Boyle (2006) et supportent l'hypothèse de Ingri et al. (2006). **Ainsi la signature isotopique des apports de rivière aux estuaires serait comprise entre -0.6 et $+0.4\%$ pour le DFe et entre -0.9 et $+0.3\%$ pour le PFe, ce qui est en moyenne légèrement plus léger que la valeur crustale.**

Des études s'intéressent aux mélanges entre les eaux de rivières et les eaux de mer afin de mettre en évidence l'évolution de signature isotopique des rivières au cours des phénomènes de floculation et de mélange. De Jong et al. (2007) observent un alourdissement du DFe le long du gradient de salinité (CI de Fe allant de -1.2 à 0.2%) tandis que Escoube et al. (2009) reportent des valeurs constantes autour de 0.4% dans la phase dissoute. En revanche une légère augmentation de la

CI de Fe des particules est observée, de -0.09 à $\sim -0.1\%$ (Escoube et al., 2009). L'évolution de CI de Fe observée dans l'étude de de Jong et al. (2007) semblerait ne pas être uniquement liée à l'augmentation de la salinité.

3.3.4 Activité hydrothermale

Les CI de Fe mesurées dans des fluides hydrothermaux de hautes températures (avant mélange avec l'eau de mer environnante) sont plutôt cohérentes : entre $-0.60 \pm 0.13\%$ (2σ) et -0.13% (Sharma et al., 2001), entre $-0.45 \pm 0.06\%$ (2σ) à $-0.12 \pm 0.06\%$ (2σ) (Beard et al., 2003b), $-0.14 \pm 0.10\%$ (2σ) (Severmann et al., 2004), entre -0.65% et $-0.25 \pm 0.06\%$ (2σ) (Rouxel et al., 2008a). Différents fractionnements à différentes étapes du mélange entre le fluide haute température et l'eau de mer ont été mesurés : Rouxel et al. (2008a) observent un fractionnement négatif allant jusqu'à -2.0% dans des dépôts prélevés à l'intérieur de cheminées par rapport au fluide source, alors que Severmann et al. (2004) observent un fractionnement positif de $+0.24$ à $+1.29\%$ dans des particules d'une plume en expansion par rapport au fluide source. Les seules mesures effectuées en dehors du système hydrothermal reportent une CI de Fe identique à celle du fluide source dans les particules déposée issues d'une plume stabilisée située à 0.5 - 27 km de la cheminée (Severmann et al., 2004). **Ainsi la source de DFe hydrothermale à l'océan présente des CI de Fe entre -0.7 à -0.1% dans le terme source, mais cette signature peut être modifiée suivant la CI du Fe soustrait à la plume (alourdie dans le cas de dépôts plus légers ou allégée dans le cas de dépôts plus lourds).**

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 pouvant aussi fractionner la signature isotopique du Fe d'origine hydrothermale.

3.3.5 Eaux souterraines

La CI de Fe a aussi été mesurée au niveau d'un estuaire d'eau souterraine (Rouxel et al., 2008b). Les eaux souterraines sources provenant de la Waquoit Bay (Massachusetts, USA) auraient une CI du Fe comprise entre -1.3 à -0.3% . Des eaux porales se trouvant dans la zone de mélange entre les eaux souterraines et océaniques présenteraient des CI de Fe très négatives, allant jusqu'à -5% . De telles CI de Fe seraient le produit d'une soustraction préférentielle d'isotopes lourds lors de la précipitation d'oxyhydroxyde dans la colonne sableuse 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 léger en milieu côtier. D'autres données sont cependant nécessaires pour confirmer l'importance et la signature de cette source.

3.3.6 Synthèse des signatures de source

La figure 1.18 représente les principales sources de fer à l'océan et leur signature isotopique supposée. Ces signatures ne sont pas toutes distinctes les unes des autres, les plus marquées étant le processus de DIR sédimentaire et les aérosols (soit les 2 sources prédominantes admises). La CI du fer dans la colonne d'eau devrait donc nous permettre d'identifier l'origine du fer parmi ces 2 sources.

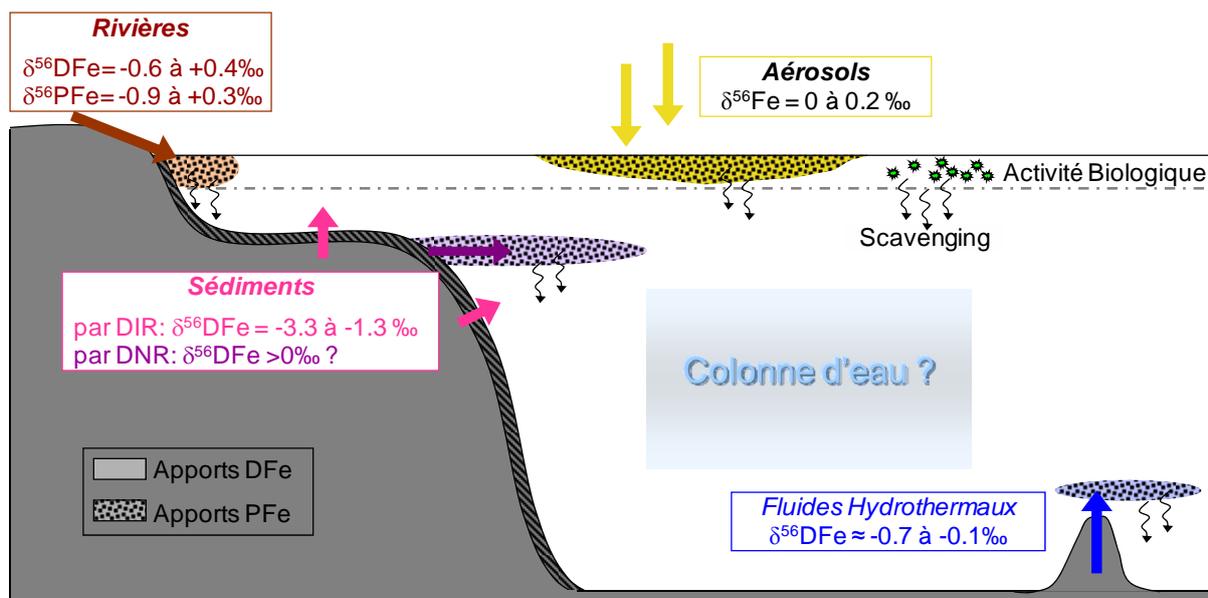


Figure 1.18 : Signatures isotopiques supposées des sources de fer à l'océan en $\delta^{56}\text{Fe}$. Le DFe correspond à la fraction dissoute et le PFe à la fraction particulaire.

Les paragraphes précédents montrent que la détermination d'une signature isotopique pour chaque type de source est loin d'être évidente. La signature de la source atmosphérique est finalement celle qui semble être la mieux contrainte, les autres sources n'ayant bénéficié que d'un échantillonnage rare et localisé. S'il est raisonnable d'envisager que la CI dans la colonne d'eau puisse distinguer le processus de DIR sédimentaire et les aérosols, il est difficile de conclure quant au traçage des autres sources de fer à l'océan. D'autre part, ces apports peuvent connaître des modifications à l'interface source / colonne d'eau, telles que la floculation au niveau de estuaires. Bien que ce mécanisme en particulier semble ne pas perturber la signature isotopique de la source, le fractionnement isotopique lié à ces processus est encore très peu renseigné.

3.4 Fractionnements isotopiques au sein de la colonne d'eau

Dans la section précédente, nous avons évoqué des fractionnements isotopiques qui ont lieu lors du changement de milieu entre la source de fer et la colonne d'eau. A ce jour, la plupart des publications relatives aux fractionnements isotopiques présentent surtout des mesures exploratoires faites sur différentes phases au cours d'expériences in vitro. Cette étape en laboratoire est indispensable pour comprendre ces mécanismes. Elle permet de contrôler les conditions d'un fractionnement isotopique et de s'affranchir de la complexité rencontrée dans les milieux naturels. Cette section vise à donner un aperçu des fractionnements isotopiques caractérisés dans la littérature qui peuvent avoir lieu dans la colonne d'eau.

Table 1.2 : Résumé des facteurs de fractionnement isotopique générés par des processus biologiques ou abiotiques entre différentes espèces de fer. (Dauphas et Rouxel, 2006)

Species	Reactions	$\delta^{56}\text{Fe}$	References
Aqueous species fractionation factor			
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{Fe(III)}_{\text{aq}}$	Abiotic oxidation 22C (equilibrium)	-2.9 +/- 0.2	Welch et al. (2003)
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{Fe(II)} > \text{Fe(III)-oxides}$	Abiotic adsorption	-0.8	Teutsch et al. (2005)
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{Fe(II)} > \text{Fe(III)-oxides}$	Abiotic adsorption	-2.1	Icopini et al. (2004)
		(calculated)	
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{Fe(II)} > \text{Fe(III)-oxides}$	Adsorption in DIR experiment	-0.9 to -0.4	Crosby et al. (2005)
$\text{Fe(III)}_{\text{aq}} - \{[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}\}$	Ligand dissociation (kinetic)	-1.7 to -11.7	Matthews et al. (2001)
Fluid-mineral fractionation factor during mineral precipitation			
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{Fe(III)-oxides}$	Abiotic precipitation (kinetic)	-0.9 +/- 0.2	Bullen et al. (2001)
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetite)	Dissimilatory Fe reduction (kinetic)	-1.3 +/- 0.1	Johnson et al. (2005)
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{FeCO}_3$ (siderite)	Abiotic precipitation (equilibrium)	0.4 to 0.6	Wiesli et al. (2004)
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{FeCO}_3$ (siderite)	Dissimilatory Fe reduction (kinetic)	0.0 +/- 0.1	Johnson et al. (2005)
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{FeS}$ (greigite)	Abiotic precipitation (kinetic)	0.9 to 0.2	Butler et al. (2005)
$\text{Fe(III)}_{\text{aq}} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematite)	Abiotic precipitation (equilibrium)	0.1 +/- 0.2	Skulan et al. (2002)
$\text{Fe(III)}_{\text{aq}} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematite)	Abiotic precipitation (kinetic)	Up to 0.8	Skulan et al. (2002)
Fluid-mineral fractionation factor during Fe(III) reduction			
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{Fe(III)-oxides}$	Dissimilatory Fe reduction (kinetic)	-2.6 to -1.3	Beard et al. (1999, 2003); Johnson et al. (2005)
Fluid-mineral fractionation factor during Fe(II) oxidation			
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{Fe(III)-oxides}$	Photosynthetic Fe oxidation	-1.5 +/- 0.2	Croal et al. (2004)
$\text{Fe(II)}_{\text{aq}} - \text{Fe(III)-oxides}$	Abiotic Fe oxidation	-0.9 +/- 0.2	Bullen et al. (2001)

La table 1.2 et la figure 1.19 présentent la plupart des fractionnements isotopiques qui ont été étudiés jusqu'à présent pour le fer. Le processus le plus rencontré dans la nature et qui fractionne avec la plus grande amplitude est l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) dans la phase aqueuse. En découlent un enrichissement de la fraction Fe(II) en isotopes légers et un enrichissement de la fraction Fe(III) en isotopes lourds, avec un $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{FeIII}-\text{FeII})}$ à l'équilibre de 3‰. Un autre processus qui génère un fractionnement de grande amplitude est la DIR, soit la réduction bactérienne de Fe. Ce phénomène, omniprésent dans les sédiments marins (Johnson et al., 2008), donnerait lieu à du Fe(II) aqueux léger par rapport aux oxydes de Fe(III) de départ, avec un $\Delta^{56}\text{Fe}$ cinétique de -2.6 à -1.3‰.

Dans la colonne d'eau, les phénomènes de sorption (adsorption/désorption) sont omniprésents à partir du moment où des particules en suspension sont présentes. Ce phénomène fait d'ailleurs souvent partie intégrante d'autres phénomènes qui l'intègrent, comme la dissolution d'un minéral par exemple. L'adsorption de Fe(II) aqueux sur une particule d'oxyde de Fe(III) donnerait lieu à un ensemble oxyde - Fe(II) adsorbé dont la CI serait un peu plus lourde par rapport au Fe(II) aqueux de départ, contribuant à alléger le DFe résiduel, avec un $\Delta^{56}\text{Fe}$ compris entre -2.1 et -0.8‰.

Notons aussi le processus de dissolution, qui peut se produire dans la colonne d'eau à partir de particules atmosphériques ou sédimentaires. D'après la figure 1.19, la dissolution d'un minéral engendrerait un effet isotopique variable dont le $\Delta^{56}\text{Fe}$ serait compris entre -1 à +0.2‰ qui dépendrait notamment du minéral à dissoudre et de la présence ou non de la biologie.

Le dernier phénomène qu'il est important d'énoncer ici car il est omniprésent dans la colonne d'eau (mais qui ne figure ni dans la figure, ni dans la table) est la complexation organique. D'après Dideriksen et al. (2008), les sidérophores complexeraient préférentiellement le Fe(III) inorganique léger, avec un $\Delta^{56}\text{Fe}$ à l'équilibre de ~ 0.6‰.

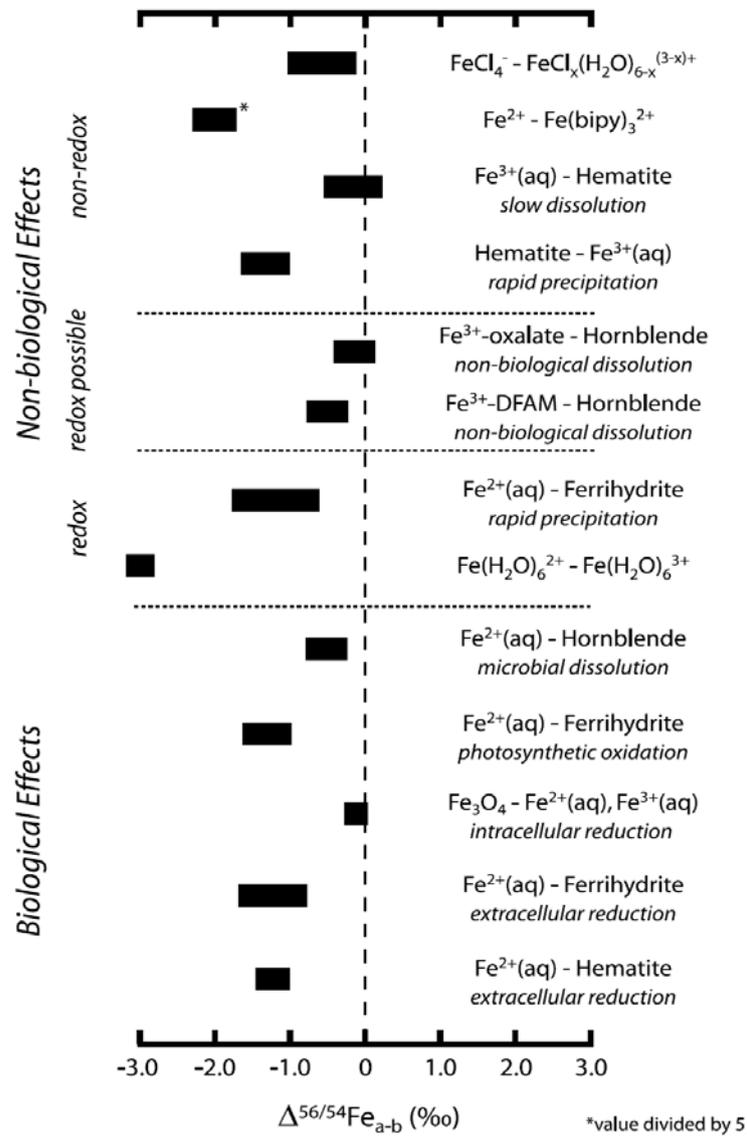


Figure 1.19 : Les effets de fractionnements isotopiques du fer. $\Delta^{56/54}\text{Fe}_{a-b} = \delta^{56/54}\text{Fe}_a - \delta^{56/54}\text{Fe}_b$. L'incertitude du $\Delta^{56/54}\text{Fe}_{a-b}$ (2σ) est représentée par la largeur de la barre. (Anbar, 2004)

La plupart des facteurs de fractionnement mentionnés ci-dessus ont été caractérisés au cours d'expérience dont les conditions sont très éloignées de la réalité de la colonne d'eau océanique. Il est donc délicat d'appliquer de tels facteurs de fractionnement théorique à de échantillons naturels. Ces fractionnements peuvent aussi être observés dans le milieu naturel, en mesurant les CI du Fe dans les différentes phases (ou espèces chimiques) impliquées dans le processus à caractériser.

4. PLAN ET OBJECTIFS DE LA THESE

On a vu dans ce chapitre d'introduction que le cycle du fer dans l'océan était encore très mal connu. Les signatures isotopiques présupposées de ses principales sources d'une part, et les fractionnements isotopiques observés au cours de processus comparables à ceux observés dans la colonne d'eau d'autre part, suggèrent que les isotopes du fer ont un fort potentiel pour tracer le cycle du fer dans l'océan (de sources et/ou du cycle interne).

L'objectif fondamental de ma thèse était donc d'explorer le potentiel de ce nouveau traceur dans la colonne d'eau, en répondant en priorité aux questions suivantes. La signature isotopique des sources de fer se retrouve-t-elle dans l'eau de mer ? Pouvons-nous utiliser les isotopes du fer dans la colonne d'eau pour quantifier l'importance relative des différentes sources de fer à une région océanique donnée ? Pouvons-nous mettre en évidence des processus clés du cycle interne du fer, tels que l'assimilation biologique, la reminéralisation ou d'autres échanges entre la fraction dissoute et particulaire grâce aux isotopes du fer dans la colonne d'eau ? En d'autres termes, ces processus induisent-ils un fractionnement isotopique ? Si oui pouvons-nous quantifier ces processus grâce aux isotopes du fer ?

Au commencement de ma thèse, encore aucune mesure des isotopes du fer dans l'océan ouvert n'avait été réalisée, aucune méthode adaptée à cette mesure n'ayant été développée jusqu'alors. **Le premier objectif de ma thèse a donc été de développer une méthode de mesure de la composition isotopique (ou CI) du fer dissous qui soit adaptée à une eau de mer particulièrement appauvrie en fer.** Après un chapitre 2 consacré aux matériels et méthodes essentiels pour la réalisation de mes travaux, qui étaient acquis au commencement de ma thèse, le chapitre 3 présentera le développement analytique effectué au cours de la première moitié de ma thèse pour la mise au point de cette méthode.

La seconde étape a ensuite été d'appliquer cette nouvelle méthode à des échantillons d'eau de mer afin de documenter pour la première fois la CI du fer dissous dans l'océan. Le chapitre 4 présente l'ensemble des données de compositions isotopiques dans la phase dissoute et particulaire acquises au cours de ma thèse, à travers des études par région océanographique puis une synthèse globale.

A travers une étude dans le Pacifique équatorial ouest, la partie 2 du chapitre 4 nous montrera quelles informations peuvent fournir les isotopes du fer dissous et particulaire dans l'océan. Les questions principales auxquelles nous avons voulu répondre sont : quelle est la signature du fer transporté dans le sous-courant équatorial (EUC) le long de l'équateur ? La signature isotopique de ce fer est-elle préservée au sein de l'EUC (entre la région près de la marge de Papouasie-Nouvelle-Guinée et le Pacifique équatorial central) ? Alors qu'on suppose que les apports de fer près de la Papouasie-Nouvelle-Guinée seraient d'origine sédimentaire, la signature mesurée est-elle en accord avec celles attendue pour les sédiments ? Par quel(s) processus le fer dissous serait-il libéré dans la colonne d'eau ? A la partie 3 du chapitre 4, nous étudierons les isotopes du fer dans des provinces contrastées de l'océan Austral, d'abord dans le secteur Atlantique puis brièvement dans la région des Kerguelen. Enfin, la dernière partie de ce chapitre vise spécialement à donner une vision d'ensemble des isotopes du fer dans l'océan et à dégager le potentiel de ce nouveau traceur.

Pour finir, le chapitre 6 reprendra les principaux résultats qui ont été obtenus au cours de ma thèse et proposera quelques perspectives de travaux futurs, toujours dans le but d'améliorer notre compréhension du cycle isotopique du fer dans l'océan.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

<i>1. Conditions ultra-propres pour l'analyse des éléments traces</i>	60
<i>2. Techniques d'échantillonnage</i>	61
2.1 Echantillonnage et filtration de l'eau de mer	61
2.2 Echantillonnage des aérosols	63
<i>3. Séparation du Fe dans les échantillons dissous, état des connaissances au début de cette thèse</i>	64
3.1 Préconcentration de l'eau de mer, un défi analytique	64
3.1.1 Co-précipitation au Mg(OH) ₂	64
3.1.2 La préconcentration par résine chélatante	65
3.2 Purification avec résine anionique	66
<i>4. Dissolution des échantillons particulaires</i>	67
<i>5. Mesures au spectromètre de masse</i>	69
5.1 Principe des ICPMS	69
5.2 Mesure de concentrations à l'ICPMS quadripolaire	69
5.2.1 Déroulement de la mesure.....	70
5.2.2 Traitement de données pour la détermination des concentrations.....	70
5.2.3 Cas particulier des échantillons à matrice salée	74
5.3 Mesure de la composition isotopique du Fe au MC-ICPMS, les acquis.....	75
5.3.1 Le MC-ICPMS de l'Observatoire Midi Pyrénées	75
5.3.2 Enjeux de la mesure	75
5.3.3 Correction du biais de masse sur MC-ICPMS	76

Analyser les métaux en trace requiert plusieurs étapes dans le traitement de l'échantillon. Les principales sont l'échantillonnage (du prélèvement au stockage), le traitement chimique et la mesure (figure 2.1). La taille de l'échantillon et les traitements chimiques nécessaires pour la réussite des analyses sont dictés par i) la nature de l'échantillon, ii) le type d'analyse à réaliser et iii) les capacités des instruments de mesure. Toutes nos mesures ont été réalisées avec des spectromètres de masse à torche à plasma (ICPMS). Ainsi, pour la mesure des concentrations dans les particules par exemple, ou celle de la composition isotopique de Fe dans la fraction dissoute de l'eau de mer, nous avons utilisé des ICPMS différents. Ces instruments présentant des exigences propres (concernant la nature, la concentration et la pureté de la solution à analyser) contraignent les quantités d'échantillons nécessaires et requièrent des traitements chimiques préliminaires spécifiques.

Ainsi la chaîne de traitement chimique nécessaire à nos analyses se compose d'une étape de dissolution de l'échantillon (quand elle est nécessaire), d'une étape de préconcentration (quand elle est nécessaire), et d'une étape de purification (figure 2.1). Au cours de cette thèse ont été réalisées des analyses i) de concentrations et de compositions isotopiques de fer dans la phase dissoute d'échantillons d'eau de mer, et ii) de concentrations multi-élémentaires (non présentées) et de compositions isotopiques de fer dans la phase particulaire d'échantillons d'eau de mer et dans des aérosols.

Ce chapitre présente les principales techniques utilisées dans le cadre de cette thèse qui n'ont pas nécessités un développement significatif. Elles seront articulées de la manière suivante : i) les conditions ultra-propres que requiert l'analyse des métaux traces, ii) les techniques d'échantillonnage utilisées, iii) les techniques préexistantes de préconcentration du fer pour la fraction dissoute, iv) la procédure de dissolution des échantillons particulaires, v) la mesure au spectromètre de masse. Les étapes de préconcentration et purification des échantillons ainsi que la mesure de la composition isotopique du fer au MC-ICPMS seront reprises dans le chapitre suivant (développement analytique) puisque ces procédures constituent le fruit d'un travail majeur de développement analytique effectué au cours de cette thèse.

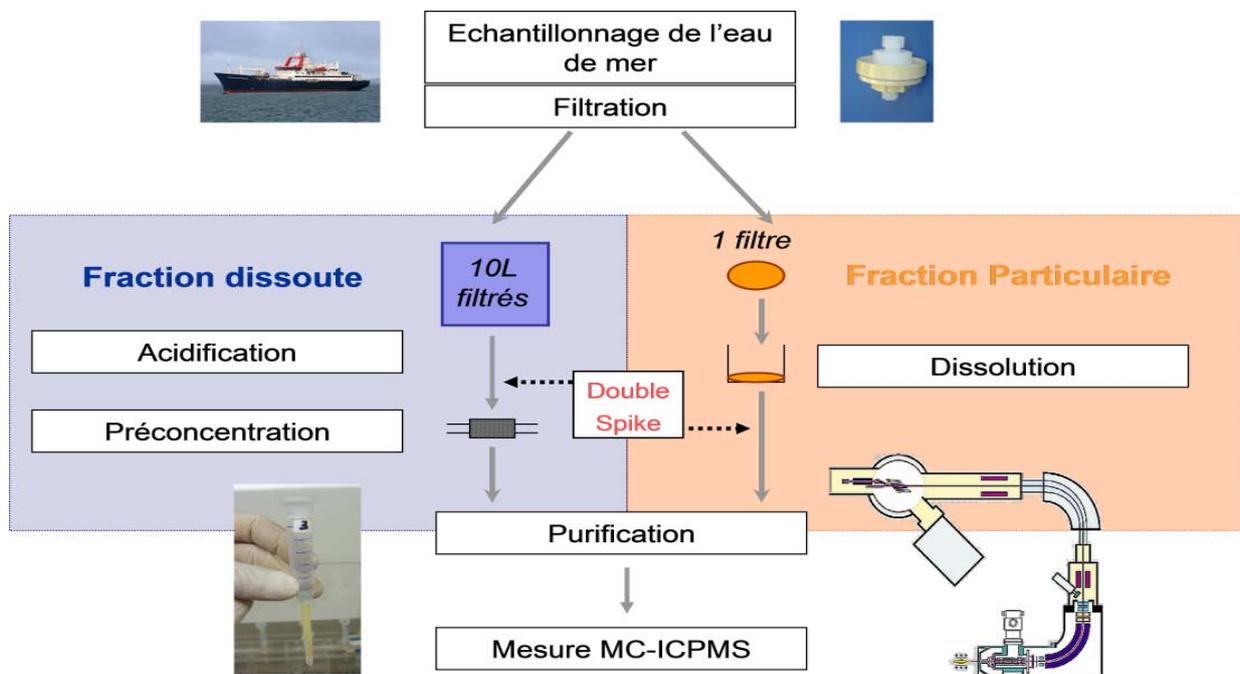


Figure 2.1 : Schéma de l'ensemble de la procédure de traitement d'un échantillon, depuis l'échantillonnage jusqu'à la mesure isotopique pour la fraction dissoute et particulaire de l'eau de mer.

1. CONDITIONS ULTRA-PROPRES POUR L'ANALYSE DES ELEMENTS TRACES

Le fer, alors qu'il est très abondant sur les continents, est présent à l'état de trace dans l'océan (concentrations de l'ordre de 10^{-9} mol/L ou nM). Par conséquent une fois l'échantillon retiré de son milieu naturel, il est très facilement contaminable. La moindre particule de rouille en suspension dans l'air contient potentiellement plus de fer qu'un échantillon de 10L d'eau de mer et est considéré comme une potentielle source de contamination. Ainsi de nombreuses précautions doivent être prises tout au long de la chaîne de traitement de l'échantillon, que ce soit à bord du bateau ou dans le laboratoire.

Les premières précautions prises concernent l'air qui sera en contact avec l'échantillon. A terre, l'échantillon est amené en salle blanche (ISO 7, classe 10 000²) et ouvert dans une hotte à flux laminaire respectant la norme ISO 4 (classe 10) dès que c'est possible ou bien dans une hotte ISO 5 (classe 100) pour les gros volumes. Ces conditions sont atteintes grâce à la surpression d'air filtré qui alimente les salles blanches et les hottes. La concentration des particules dans l'air de la salle blanche est mesurée plusieurs fois par an. A bord, l'échantillon est manipulé dans une enceinte en surpression d'air filtré (cf. section 2). A terre comme en mer, le manipulateur porte systématiquement une blouse avec capuche et des gants tout au long du traitement des échantillons.

Les réactifs sont confectionnés à partir de solutions ultra-propres et d'eau désionisée. Les solutions ultra-propres utilisées sont soit des acides Suprapur commerciaux (cas de l'acide HF et de l' H_2O_2) dont les concentrations en métaux sont certifiées, soit des acides bi-distillés (noté 2Q) au LEGOS dont les blancs multi-élémentaires sont mesurés systématiquement avant utilisation. L'eau désionisée (notée eau mQ dans la suite) est obtenue par passage de l'eau du robinet sur le système Hélix (obtention d'eau permutée) puis sur le système Milli-Q millipore®, de manière à obtenir une résistivité supérieure à 18.2 m Ω /cm à 25°C en sortie de système.

Tous les matériaux qui sont mis en contact avec l'échantillon ont été lavés plusieurs fois à l'acide, de l'acide commercial bas de gamme (noté brut) ou mono-distillé (noté 1Q), et rincés à l'eau mQ avant et après chaque lavage (cf. protocoles de lavage en Annexe 1). Une fois propres, les accessoires sont stockés fermés ou dans leur boîte de lavage et ne sont ouverts que sous la hotte à flux laminaire. S'ils doivent sortir des salles blanches ils sont préalablement emballés dans deux sacs plastiques.

² Selon les normes FS 209 européennes qui définissent des taux de particules seuils par m³ d'air. La classe 10 correspond à un air plus propre que la classe 100, etc.

2. TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE

Nos échantillons d'eau de mer et d'aérosols ont été collectés lors des campagnes océanographiques suivantes (cf. chapitre 4) : KEOPS qui s'est déroulée en 2005 au niveau du plateau des Kerguelen (PI S. Blain), EUCFe qui s'est déroulée en 2006 dans le Pacifique équatorial ouest et central (PI J. Murray), BONUS-GoodHope (noté BGH) qui s'est déroulée en 2008 dans la partie Atlantique de l'océan Austral (PI M. Boye et S. Speich) et une campagne d'intercalibration GEOTRACES en 2008 dans l'Atlantique Nord (PI G. Cutter).

2.1 Échantillonnage et filtration de l'eau de mer

Les techniques qui vont être décrites dans cette section ont spécialement été développées pour la mesure des isotopes du Fe. Comme cet élément est particulièrement sensible à la contamination, les échantillons sont « si proprement » prélevés que d'autres analyses peuvent être réalisées à partir des ces échantillons.

Les techniques d'échantillonnages ne sont pas exactement les mêmes pour tous les échantillons traités au cours de ma thèse. Durant les campagnes BONUS-Goodhope (BGH) et KEOPS, l'eau de mer a été prélevée avec des bouteilles Go-Flo (12L) préalablement lavées à l'HCl Suprapur® (Merck) ~0.1M et rincées abondamment à l'eau mQ. Au moment du déploiement, les 10 bouteilles étaient montées successivement sur un câble en Kevlar et descendues aux profondeurs désirées (Figure 2.2). Ces bouteilles, mises à l'eau fermées, étaient ouvertes sous l'effet de la pression à 10 m de profondeur. L'envoi d'un message en Téflon® enclenchait leur fermeture une fois les profondeurs souhaitées atteintes. Une fois remontées à bord, les bouteilles étaient immédiatement transférées dans un container propre (en surpression d'air filtré) équipé d'une hotte à flux laminaire ISO 5 (classe 100).

Au cours de la campagne EUCFe, l'échantillonnage s'est effectué à l'aide d'une rosette « trace metal clean » prêtée par l'université de Victoria (Canada) à l'université de Washington (USA) et préparée spécialement pour les métaux traces (figure 2.2). En particulier, l'armature métallique était recouverte de peinture epoxy notamment pour éviter une contamination. Juste avant le déploiement, 12 bouteilles Go-Flo (10L) étaient assemblées sur cette rosette, elle-même étant raccordée à un câble vectran. Les bouteilles Go-Flo avaient été préalablement lavées au détergent suivant le protocole de Measures et al. (2008) puis stockées pendant 5 jours avec de l'eau de mer prélevée dans l'océan ouvert et renouvelée plusieurs fois. Lors de la remontée, la fermeture successive des bouteilles était déclenchée électroniquement. Une bathysonde de CTD (SeaBird SBE 911) était embarqué sur la rosette. Immédiatement après la remontée, les bouteilles étaient transférées dans un laboratoire rudimentaire en surpression d'air filtré (une « bulle » faite de film plastique et alimentée en air filtré).

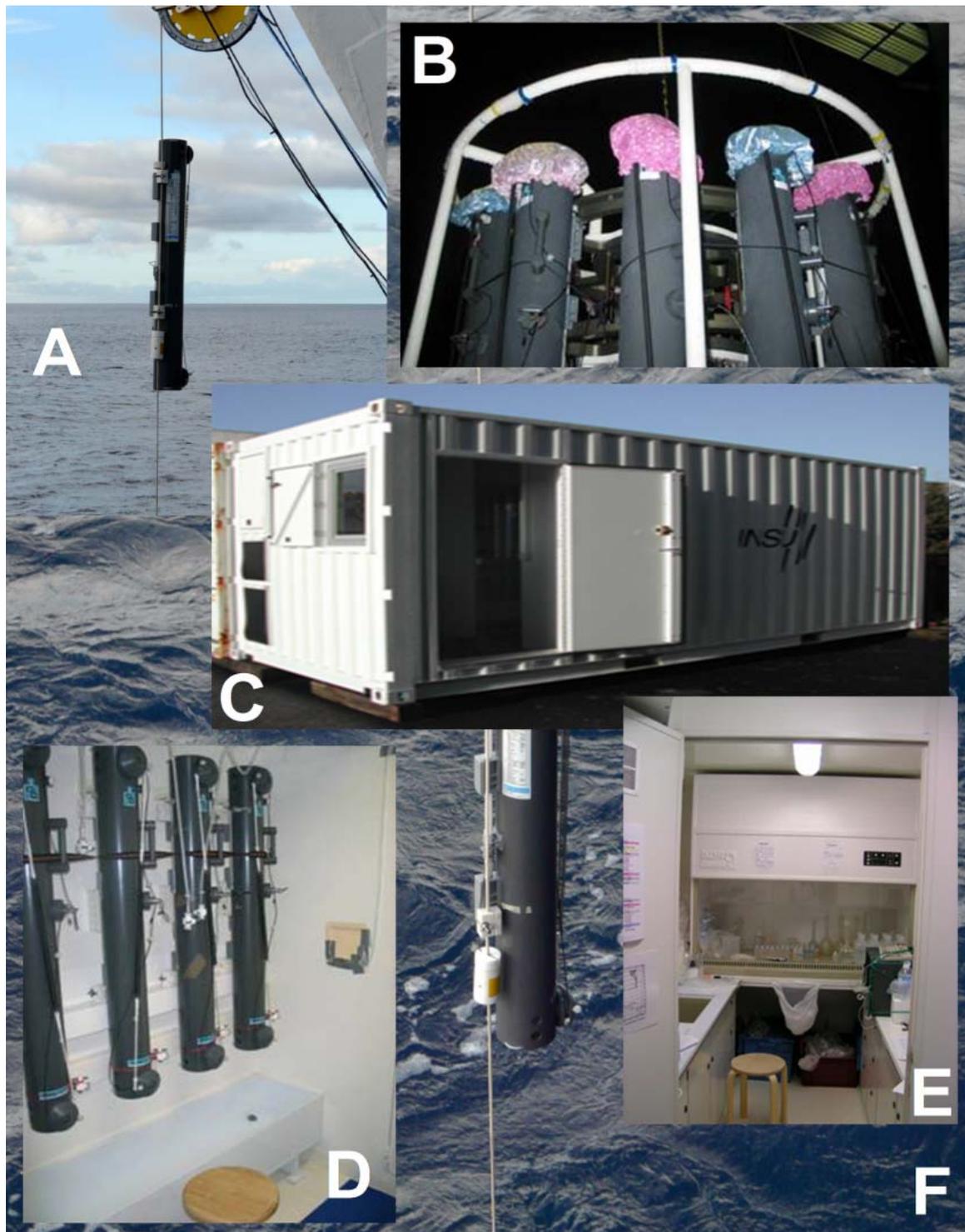


Figure 2.2 : Photos de la mise à l'eau d'une bouteille Go-Flo sur câble Kevlar durant BGH en A et F, de la rosette « trace metal clean » de EUCFe en B, du container propre en C, de la salle de prélèvement et de filtration dans le container propre de BGH en D, de la hotte à flux laminaire dans le container propre de BGH en E.

La filtration a été effectuée par pressurisation d'air ou d'azote filtré dans les heures qui suivent la remontée des bouteilles. Au cours de la campagne KEOPS, l'eau de mer a été filtrée sur des cartouches Sartrobran® de porosité $0,20\mu\text{m}$, préalablement rincées avec l'échantillon, permettant uniquement la récupération de la fraction dissoute ($<0,20\mu\text{m}$) de l'échantillon dans des bidons rigides de 3-5L HDPE. Durant la campagne BGH et EUCFe, la filtration a été réalisée à l'aide d'unités de

filtration (en PFA, Savillex®) connectées à un tuyau PTFE, le tout préalablement rincé avec l'échantillon, puis équipé (sous hotte à flux laminaire) d'un filtre membrane Nuclepore® en polycarbonate de 90mm de diamètre et de 0.40µm de porosité. La filtration sur filtre membrane permet l'échantillonnage de la fraction dissoute et particulaire de l'eau de mer. Les fractions dissoutes (de 12 à 2L d'eau de mer filtrée) ont été récupérées a) dans des bidons rigides de 10L en HDPE pour EUCFe, et b) en ligne dans des cubitainers souples (appelés cubis dans la suite) de 20L en LDPE connectés au système de filtration via des robinets pour BGH. Après chaque filtration, le filtre était délicatement retiré (sous la hotte à flux laminaire à l'aide de pinces rincées entre chaque échantillon) et stocké non séché et non rincé a) dans une boîte de pétri pour EUCFe et b) dans un bécher téflon (Savillex®) pour BGH. Les unités de filtration, les tuyaux en PTFE, les bidons ou cubis, les robinets, les filtres, les pinces, les béciers et les boîtes de pétri avaient été préalablement lavés suivant les protocoles qui figurent en Annexe 1. Après protection des bouchons par un film plastique, tous les échantillons ont été emballés dans une (pour KEOPS) ou deux (pour EUCFe et BGH) épaisseurs de sacs plastiques et rangés dans des caisses à température ambiante pour l'acheminement jusqu'au laboratoire à terre et pour le stockage en attendant leur traitement en salle blanche.

Les échantillons de la fraction dissoute ont été acidifiés à l'aide d'HCl ultra-propre. L'acidification a eu lieu à bord (juste après la filtration) à pH~2 et pH~1.8 pour les échantillons KEOPS et BGH respectivement, tandis que les échantillons EUCFe ont été acidifiés à pH=1.75 à terre deux ans après l'échantillonnage et 3-9 mois avant la suite des traitements. Les échantillons de la fraction dissoute ont connu une durée d'acidification de 44 à 49 mois dans le cas de KEOPS, de 3 à 9 mois dans le cas d'EUCFe et de 3 à 14 mois dans le cas de BGH.

Les conditions d'échantillonnage et filtration des échantillons de la campagne d'intercalibration sont présentées à la section 3 du chapitre 3 avec les résultats de l'intercalibration.

2.2 Echantillonnage des aérosols

Les particules atmosphériques ont été collectées à bord du R/V Kilo Moana, en continu pendant la campagne EUCFe, par un collecteur de faible volume équipé de supports de filtre en polycarbonate Millipore® de 47mm de diamètre et de filtres en téflon de porosité nominale 1.0µm. Les filtres avaient été préalablement lavés dans de l'HNO₃ pendant 2 jours et ont été stockés dans des boîtes de pétri en plastique également préalablement lavées à l'acide. L'ensemble a été conditionné dans une enceinte d'air filtré puis stocké emballé deux fois. Le débit d'air pompé a été mesuré avec un système d'orifice critique et un débitmètre.

Pour préserver les aérosols en collection 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 à la proue du bateau sur le pont supérieur 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 supérieur à 60° par rapport à la direction de la proue (Shank et Johansen, soumis).

3. SEPARATION DU FE DANS LES ECHANTILLONS DISSOUS, ETAT DES CONNAISSANCES AU DEBUT DE CETTE THESE

3.1 Préconcentration de l'eau de mer, un défi analytique

Au commencement de ma thèse, aucune méthode de mesure des isotopes du fer dans une eau de mer de concentration inférieure à 2nM n'avait été développée (de Jong et al., 2007). Cette mesure représentait alors un véritable challenge analytique, autant du point de vue de l'analyse au MC-ICPMS (cf. section 5.3) qu'au point de vue du traitement chimique en amont. La mesure des isotopes de fer au MC-ICPMS avec une précision suffisante est une opération très délicate à partir d'un échantillon d'eau de mer (cf. chapitre 3). D'une part, la mesure au MC-ICPMS nécessite une quantité de fer minimum pour obtenir la précision attendue et que la solution ne contienne plus que du fer ou presque. D'autre part, la nature de nos échantillons fait qu'on dispose d'une quantité de fer très limitée, dans une matrice de l'ordre de 1.10^6 fois plus concentrée en sel dissous. Le fer est présent à des concentrations très faibles dans l'océan pouvant être inférieur à 0.03nM en zone HNLC (ce qui correspond à 33ng dans 20L d'eau de mer). Etant donné l'abondance du fer dans la croûte terrestre, ce type d'échantillons d'eau de mer est hautement contaminable. Ainsi, non seulement les traitements chimiques doivent réaliser l'extraction quasi quantitative du fer dans une matrice très chargée, mais tout cela doit se dérouler sans contamination significative de l'échantillon. Nous verrons par la suite que, comme dans les méthodes de mesure de concentrations en DFe, plusieurs étapes sont nécessaires : une première étape d'extraction, que nous appellerons l'étape de préconcentration, et une seconde, l'étape de purification.

Il existe de nombreuses méthodes de préconcentration du fer de l'eau de mer (Bruland et Rue, 2001). La plus ancienne est l'extraction par solvant organique (e.g., Bruland et al., 1979 ; Landing et Bruland, 1987). Les deux méthodes de préconcentration les plus utilisées à l'heure actuelle sont i) par co-précipitation et ii) par utilisation d'une résine chélatante.

3.1.1 Co-précipitation au $Mg(OH)_2$

La technique de co-précipitation au $Mg(OH)_2$ a été adaptée à l'extraction du fer par (Wu et Boyle, 1998) pour la détermination des concentrations de DFe par ICPMS. La procédure est simple : de l'ammoniac est ajouté à un échantillon d'eau de mer pour augmenter le pH (~10), déclenchant la formation d'un précipité de $Mg(OH)_2$ en utilisant le Mg présent en abondance dans l'eau de mer. Ce précipité ayant de fortes capacités à capturer les métaux traces (par adsorption), il capture le Fe de l'échantillon avec un rendement de ~70%. Le précipité est ensuite centrifugé puis re-dissous. L'utilisation d'une seconde co-précipitation sur 50ml d'eau de mer a permis d'améliorer le rapport de préconcentration, de ~26 :1 (Saito et Schneider, 2006) à ~500:1 (Wu, 2007), mais diminue le rendement ~60% (Wu, 2007). Le blanc de la procédure équivaut à 15 pM (15pmol de Fe lié au blanc par litre d'échantillon ; Wu, 2007).

Cette technique a été développée pour la mesure des concentrations de Fe dans l'eau de mer à l'ICPMS, le problème du faible rendement étant résolu par l'utilisation d'un spike (cf. section 5.2). Cependant, pour notre application, la solution est encore loin d'être suffisamment purifiée puisqu'elle contient l'ensemble du contenu en Mg de l'échantillon, mais aussi beaucoup d'autres éléments traces capturés par le précipité $Mg(OH)_2$ (Cu, Mn, Pb, Cd, etc. ; Wu et Boyle, 1997 ; Nicolaysen et al., 2003). De Jong et al. (2007) ont adapté cette technique pour la mesure de la composition isotopique de Fe d'un échantillon de 2L d'eau de mer au MC-ICPMS. Ces auteurs parviennent à un haut niveau de pureté de l'échantillon grâce à deux phases de séparation anionique supplémentaires effectuées après l'extraction par co-précipitation (sur 0.7ml de résine AG-MP1, Bio-Rad). Ils atteignent un blanc de $\sim 80\text{pM} \pm 60\text{pM}$ pour l'ensemble de la procédure et un rendement de $78 \pm 10\%$ (valeur limitée par la phase de co-précipitation). Cette méthode n'est pas adaptée à des concentrations en DFe en dessous de 2nM.

Le facteur qui fait que nous n'avons pas retenu la technique de co-précipitation pour notre développement est l'importante quantité de précipité produit posant problème pour des volumes d'échantillons plus importants. En effet, pour 2L d'échantillon, la purification d'un tel précipité nécessite plusieurs phases de séparation anionique et d'importants volumes d'acide, autant de paramètres qui contribuent à augmenter le blanc et la durée de l'ensemble de la procédure. Rappelons que notre application vise des volumes de 10L voire 20L, ce qui accentuera encore plus ce problème.

3.1.2 La préconcentration par résine chélatante

D'autres procédures de préconcentration utilisent des résines chélatantes telles que la résine ChelexTM 100 (Martin et Gordon, 1988), la résine 8-hydroxyquinoline ou 8-HQ (Obata et al., 1993 ; Measures et al., 1995) ou la résine nitriloacétique acide ou NTA (Lohan et al., 2005).

Pour les résines ChelexTM 100 ou 8-HQ (Bruland et Rue, 2001), le pH de l'échantillon (préalablement acidifié) doit être élevé à 3-6 (suivant la résine) juste avant de passer sur la colonne. Le débit de préconcentration est limité à $\sim 1\text{ml/min}$ afin de permettre les échanges avec les sites actifs de la résine (500ml sont préconcentrés en 8h). Le fer capturé par la colonne est ensuite élué avec de l'acide. La préconcentration sur résine 8-HQ est très largement utilisée au sein de la méthode de « flow injection analysis » ou FIA (Obata et al., 1993 ; de Baar et al., 1999) qui consiste à préconcentrer l'échantillon d'eau de mer en ligne. Bien que les inter-comparaisons réalisées avec cette méthode soient bonnes, le fait que la capture du fer par la résine s'effectue à $\text{pH} > 3$ soulève toujours le risque qu'une partie du fer solubilisé, lors de l'acidification à pH 2, se complexe à nouveau avec les ligands organiques et passe à travers la colonne sans être retenue. Des études utilisant des ligands organiques commerciaux (EDTA et desferal) ont montré des mauvais rendements avec la résine 8-HQ (Obata et al., 1993 ; Bowie et al., 2003). Ce phénomène explique probablement que le rendement ne soit pas à 100%. Le pH recommandé pour assurer la dissociation des complexes organiques et la solubilisation des colloïdes serait 1.7-1.8 (Boukhalfa et Crumbliss, 2001).

La méthode de préconcentration sur résine « Nitriloacétique Acide Superflow » (NTA) développée par Lohan et al. (2005) présente de nombreux avantages. En effet, cette résine présente un rendement de 100% pour le Fe(III) jusqu'à une valeur de pH aussi faible que 1,70 comme le montre la figure 2.3. Ainsi il n'existe plus de problème de recomplexation potentielle entre le réajustement du pH de l'échantillon et la préconcentration. Pour oxyder la totalité du Fe(II) en Fe(III), ces auteurs ajoutent une solution d' H_2O_2 ($10\mu\text{mol}$ par litre d'échantillon) 10 minutes avant la préconcentration. Des tests d'irradiation UV combinés avec l'ajout de ligands organiques (des sidérophores commerciales) à $\text{pH}=1.7-1.8$ n'ont montré aucun changement du rendement de préconcentration,

indiquant qu'à un tel pH les complexes organiques sont dissociés. Cette méthode présente un blanc de 130pM et est adaptée pour la préconcentration d'un échantillon de ~2 ml à raison de ~1 ml/min.

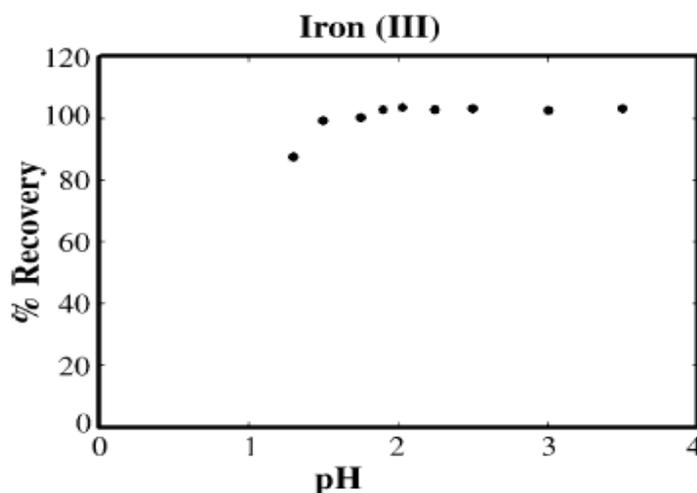


Figure 2.3 : Rendement de la résine NTA en fonction du pH pour le Fe (III). (Lohan et al., 2005)

Bien que ce protocole présente un blanc trop élevé et un débit très lent, nous nous sommes inspirés de cette technique pour développer notre méthode de préconcentration (cf. chapitre 3).

3.2 Purification avec résine anionique

Toutes les procédures de mesure de la CI du Fe sur MC-ICPMS utilisent en amont une étape de purification sur résines échangeuses d'ions. Cette ultime séparation est destinée à isoler le fer des autres éléments qui seraient encore présents dans l'échantillon prétraité. Les résines utilisées sont souvent l'AG1X4 ou 8 et l'AGMP1 (Dowex® ou Bio-Rad®). Pour ces résines, les coefficients de distribution d'un grand nombre d'éléments avec différents acides ont été documentés par de nombreux ouvrages dont celui de Kraus et Nelson, (1955), de Strelow (1980) et de Van der Walt et Coetzee (1996). Le protocole de Poitrasson et al. (2004) visant à extraire le fer d'un échantillon de roche est le suivant. La colonne est constituée de 0.5ml de résine AG1X4 (200-400 mesh) contenu dans un réservoir de 4mm de diamètre. L'échantillon est chargé dans 0.5ml d'HCl 6M. La matrice est éluée avec 3ml d'HCl 6M puis le fer est élué quantitativement avec 2ml d'HCl 0.05M à 100%. Ce protocole assure une matrice suffisamment purifiée pour la mesure de la CI du Fe au MC-ICPMS. C'est à partir de ce protocole que nous avons développé le notre, adapté spécialement à des quantités de fer de l'ordre de celles d'un échantillon d'eau de mer (cf. chapitre 3).

4. DISSOLUTION DES ECHANTILLONS PARTICULAIRES

Pour pouvoir analyser les échantillons particuliers en solution à l'ICPMS, nous devons préalablement les dissoudre. Cette étape est aussi appelée attaque ou digestion acide. Elle se déroule exclusivement sous hotte à flux laminaire. Les particules en suspension d'eau de mer prélevées au cours des campagnes BGH, EUCFe ainsi que des aérosols prélevés pendant EUCFe ont été dissous avec la procédure suivante.

Le protocole détaillé des attaques est reporté à l'Annexe 2 (Lacan et al., en préparation). Il a été adapté de (Landing et Lewis, 1991 ; Tachikawa, 1997). Le rendement de cette attaque s'est montré quantitatif (Lacan et al., en préparation). Le protocole consiste à mettre le filtre à tremper dans de l'eau régale pendant 90min à 130°C, puis dans un mélange d'eau régale et d'HF à ~0.6M d'HF pendant 90min à 130°C. Puis le filtre est rincé abondamment et le résultat du lessivage est évaporé pour la suite des traitements. Avant évaporation totale de l'échantillon, un aliquote d'environ 5% en volume a été réservé pour l'analyse multi-élémentaire à l'Agilent (ICPMS quadripolaire, la méthode de mesure est décrite à la section 5.2). Cette analyse préliminaire est notamment nécessaire pour l'estimation de la quantité de fer de l'échantillon, indispensable pour l'ajout du « double spike » (cf. section 5.3.3). Une fois la quantité de fer estimée dans l'échantillon (la solution d'attaque), on ajoute du double spike de Fe à une fraction de l'échantillon, on laisse reposer une nuit, on l'évapore et on la reprend pour la purification sur résine échangeuse d'ion (cf. chapitre 3 section 1.2), dernière étape avant la mesure au MC-ICPMS.

Différents blancs ont été réalisés. Pour BGH, 3 blancs de filtre ont été réalisés à partir de l'attaque d'un filtre issu de la boîte de filtres utilisée pendant la campagne (notés BblF). Pour EUCFe, 3 autres blancs de filtres ont été réalisés (notés EblF) à partir d'un filtre qui a été déposé sur le support de filtre entre deux filtrations d'échantillon, puis stocké dans une boîte de pétri. On dispose aussi de blancs de filtration. Pour BGH, 3 blancs de filtration (notés BblG) ont été obtenus par filtration de 500ml d'eau mQ versés dans une bouteille Go-flo préalablement rincée. Pour EUCFe, 2 blancs de filtration (notés EblG) ont été obtenus par filtration de ~10L d'eau dé-ionisée versée dans une bouteille Go-flo, laquelle avait été préalablement rincée. Pour les blancs utilisant un remplissage de la bouteille Go-flo, une contamination probable est envisagée.

Les résultats de ces blancs sont tous décevants. Les quantités de Fe mesurées sont reportées à la table 2.1 et vont de 33ng à 624ng ! Le meilleur triplicat de blanc dont on dispose étant les blancs de filtre obtenus pour BGH (BblF), avec une moyenne de 38 ± 3 ng (2σ). Les gammes de concentrations et l'allure des profils de concentrations obtenus dans les échantillons de particules d'eau de mer (cf. chapitre 4) nous suggèrent que les blancs BblG, EblF sont surestimés. Ces résultats reflètent que nous ne sommes pas capables d'évaluer correctement les contaminations apportées par l'échantillonnage et la filtration. En supposons que les blancs BblF soient représentatifs des contaminations apportées, leur quantité moyenne de fer représente de <1 à 19% du contenu en fer de nos échantillons de particules d'eau de mer. Pour les résultats de concentration en PFe (fer particulaire) et de compositions isotopiques de fer (Fe IC), aucune correction de blanc n'a été réalisée, les mesures écartant la nécessité d'une telle correction. Pour la détermination des concentrations en Al et autres éléments, la moyenne des 3 blancs BblF a été soustraite.

Table 2.1: Blancs de fer correspondant aux échantillons particuliers. Les détails et les références des blancs sont expliqués dans le texte. MES = matière en suspension dans l'eau de mer. Certains filtres présentaient du sel car ils avaient été placés sur le support de filtre entre deux échantillons d'eau de mer.

	Nature des échantillons correspondant	campagne correspondante	inclu le blanc de filtre	inclu le blanc de GoFlo	inclu le blanc de filtration	masse de sel importante	Quantité de Fe (ng)
EblF1	MES	EUCFe	x	-	x	x	65
EblF2	MES	EUCFe	x	-	x	x	80
EblF3	MES	EUCFe	x	-	x	x	104
EblG1	MES	EUCFe	x	x	x	x	624
EblG2	MES	EUCFe	x	x	x	x	566
BblF1	MES	BGH	x	-	-	-	38
BblF2	MES	BGH	x	-	-	-	40
BblF3	MES	BGH	x	-	-	-	37
BblG1	MES	BGH	x	x	x	x	88
BblG2	MES	BGH	x	x	x	x	101
BblG3	MES	BGH	x	x	x	x	65
A263	Aérosol	EUCFe	x		x	-	579
A266	Aérosol	EUCFe	x		x	-	47

Des blancs d'aérosols ont été obtenus à partir de membranes placées dans le collecteur, sans pomper d'air (A263 et A266). Ils présentent des quantités en fer extrêmement variables. Nos échantillons d'aérosols contiennent des quantités de fer comprises entre 26 et 718ng avec une valeur moyenne de 215ng (n=12). Nous considérerons que le blanc A266 de 579ng n'est pas représentatif de nos échantillons, son contenu en fer étant très inférieur à la moyenne de nos échantillons, et que la contamination subie par nos échantillons est de 47ng. Seulement 3 échantillons d'aérosols seront retenus pour leur résultat en Fe IC, les plupart des autres présentant une proportion de blanc trop importante (>25%).

5. MESURES AU SPECTROMETRE DE MASSE

5.1 Principe des ICPMS

La spectrométrie de masse vise à quantifier les composants d'un mélange (liquide, solide ou gazeux) de la manière suivante. La matière est ionisée, les ions formés sont accélérés et déviés par champ électromagnétique, délivrant une trajectoire spécifique à chaque espèce ionique de charge et de masse donnée. Des systèmes de comptage d'impacts placés en fin de trajectoire permettent la quantification de l'abondance de ces ions, à partir de laquelle on peut quantifier un isotope d'un élément X. On peut alors déduire la concentration de l'élément X dans la solution analysée ou sa composition isotopique en mesurant ses différents isotopes.

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé des ICPMS (inductively coupled plasma mass spectrometer) soit des spectromètres de masse à torche à plasma. Dans ces appareils, l'échantillon liquide est aspiré dans un micronébuliseur qui va pulvériser en micro gouttelettes la solution dans un flux d'argon. Une partie des gouttelettes est ensuite entraînée dans un plasma d'argon (dont le plasma est à plusieurs milliers de °K) qui vaporise, atomise et ionise l'échantillon. On peut utiliser un désolvateur entre le micronébuliseur et le plasma qui, en faisant varier plusieurs fois la température de la solution nébulisée, vise à limiter le taux d'H₂O des aérosols et ainsi à améliorer l'efficacité de nébulisation. Une fois l'échantillon transformé en un faisceau d'ions, il passe à travers plusieurs cônes (d'abord le cône « sampler » puis le cône « skimmer ») qui vont en quelques sortes écrémer le faisceau. Ces cônes délimitent le passage dans un vide de plus en plus important (jusqu'à 1.10⁻⁸ mbar). Le faisceau peut passer ensuite à travers des fentes dont la largeur va modifier la résolution en masses mesurables (on parle des fentes de basse, moyenne et haute résolution). Dès la sortie des cônes, le faisceau passe sur un certain nombre de lentilles convergentes et divergentes qui, couplées avec l'accélération et la déviation du faisceau par champ magnétique, va focaliser les trajectoires des différentes masses et débarrasser progressivement le faisceau des espèces indésirables à la mesure.

Au cours de ma thèse, j'ai été amenée à utiliser deux types d'ICPMS disponibles à l'Observatoire Midi Pyrénées : un ICPMS quadripolaire, l'Agilent 7500, et un MC-ICPMS, le Thermo-Finnigan Neptune.

5.2 Mesure de concentrations à l'ICPMS quadripolaire

La mesure des concentrations de fer constitue une étape indispensable pour la détermination de rendements et de blancs de chimie au cours du développement de la méthode présentée au chapitre suivant. La concentration de Fe est aussi requise en amont de la mesure de CI du Fe, afin d'estimer la quantité de Fe présente dans l'échantillon. Pour les échantillons dissous, nous ne disposons souvent de données de concentrations fiables, ce qui n'était pas le cas pour la fraction particulaire. Nous avons donc analysé les solutions d'attaque pour le fer et pour un maximum d'éléments du tableau périodique par la même occasion.

5.2.1 Déroulement de la mesure

La mesure des concentrations s'est effectuée sur l'Agilent 7500. L'Agilent 7500 est un ICPMS quadripolaire (i.e., le champ électrique est induit par 4 électrodes), doté d'un collecteur simple (i.e., une seule masse est mesurée à la fois). Il est capable de modifier le champ électrique contrôlant la trajectoire des ions et, ainsi, d'effectuer très rapidement la mesure successive de plusieurs masses (voire d'une grande majorité des masses du tableau périodique). L'Agilent 7500 de l'OMP est doté d'une cellule de collision qui, par injection d'He gazeux, va filtrer une partie des ions polyatomiques formés susceptibles de constituer des interférences pour les masses à mesurer et donc limiter le taux d'interférences générées en contrepartie d'une baisse de la sensibilité. Pour l'ensemble de nos mesures, nous avons utilisé des cônes en Ni, une chambre de nébulisation en téflon et un micro nébuliseur en quartz dont le débit nominal est de 200 µl/min (micromist®).

Les échantillons sont repris dans quelques ml d'HNO₃ 0.3M. Le débit du micro-nebuliseur et la durée de la mesure (nombre de cycles effectués et temps d'intégration sur chaque élément du cycle) détermine 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 (qui dure presque 5 minutes), 2ml de solution sont nécessaires, les masses étant mesurées de 0.01 à 0.6 s au cours de 6 cycles de mesures dans chacun des 2 modes (2 modes disponibles : un mode He pendant lequel on injecte de l'He dans la cellule de collision et un mode sans ajout de gaz).

5.2.2 Traitement de données pour la détermination des concentrations

Les données brutes (en nombre de coups par secondes) générées par l'instrument lors de la mesure d'un échantillon doivent subir un certain nombre de traitements pour rendre compte de la concentration de l'échantillon dans la solution analysée à l'ICPMS.

a- Contribution du blanc

A chaque mesure d'échantillon et de standard, il faut soustraire ce qu'on appelle le blanc machine. Ce blanc englobe la contribution de la solution dans laquelle a été repris l'échantillon (d'HNO₃ 0.3M) ainsi que le blanc de la machine (bruit de fond électronique et état de propreté du moment). Dans la séquence de mesure des échantillons, il faut donc inclure la mesure de la solution d'HNO₃ 0.3M régulièrement afin de surveiller l'état de propreté de la machine. La soustraction du signal du blanc constitue la première correction à effectuer au signal de l'échantillon pour une masse donnée. La mesure répétée de blancs permet de déterminer la limite de détection (LD) et de quantification (LQ) de la machine. On les calcule suivant les équations suivantes.

$$LD = 3 \cdot \sigma(Cps(^aX)_{blanc}) \text{ et } LQ = 10 \cdot \sigma(Cps(^aX)_{blanc}) \quad \text{équation (2.1)}$$

où σ est l'écart type et aX est l'isotope de masse a de l'élément X.

b- Etalonnage

Pour rapporter le signal mesuré par la machine à une concentration dans la solution analysée, un étalonnage est indispensable. On passe donc systématiquement des solutions standard (solutions dont on connaît la concentration en élément X) au cours de la séance de mesure. Après avoir soustrait la contribution du blanc au signal de l'échantillon et du standard, une simple règle de trois entre le signal et la concentration permet d'obtenir la concentration de l'échantillon. Il est préférable que la concentration présentée par le standard soit proche de celle mesurée dans l'échantillon ou bien de faire une courbe de calibration pour une gamme de concentration qui doit englober celle de l'échantillon.

Différentes techniques sont employées. La plus élémentaire est celle du standard externe qui consiste à mesurer l'échantillon et le standard au cours d'analyses successives. Pour des machines extrêmement stables et des conditions invariantes d'un échantillon à l'autre (pas de risques de changement de matrice), cette technique peut être employée, mais elle ne tiendra pas compte de toute perturbation imprévue et reste donc très risquée. La technique du « sample standard bracketing » (noté SSB), qui consiste à encadrer chaque échantillon par un standard avant et après lui, est plus robuste. Dans ce cas, la concentration de la solution à analyser sera déduite à partir de la moyenne des nombres de coups mesurés dans 2 standards encadrant l'échantillon. Le SSB nécessite cependant une durée de mesure deux fois plus importante. Pour nos mesures nous avons utilisé une combinaison des techniques du standard externe et SSB, i.e., nous avons passé un standard à peu près toutes les heures (encadrant 6 échantillons en moyenne).

Pour corriger des variations de sensibilité au cours du temps nous avons utilisé la technique du standard interne. Cette technique nécessite de connaître la concentration d'un élément Y (dans notre cas : l'Indium) dans chaque échantillon et dans le standard. On connaît alors les variations de sensibilité de l'In entre l'échantillon et le standard et, en supposant que ces variations soient les mêmes pour In et X, on peut en corriger le signal de l'élément X. L'élément Y ne doit pas être présent naturellement dans les échantillons de manière à être injecté en concentration connue, et sa masse doit être la plus près possible de la masse X à mesurer pour simuler les variations de sensibilité que subit l'élément X. Ainsi suivant l'équation 2.2, on peut calculer la concentration en l'élément X corrigée des variations de sensibilité sur l'In.

$$[X]_{ech} = Cps(^aX)_{ech} \times \frac{[X]_{std}}{Cps(^aX)_{std}} \times \frac{Cps(^{115}In)_{std} / [In]_{std}}{Cps(^{115}In)_{ech} / [In]_{ech}} \quad \text{équation (2.2)}$$

où $Cps(^aX)_{ech}$ est le nombre de coups par seconde corrigé du blanc, mesuré pour l'isotope de masse a de l'élément X, et $[X]_{std}$ est la concentration en l'élément X dans la solution standard.

Les concentrations des solutions standards doivent être calibrées régulièrement et les solutions stockées au réfrigérateur pour éviter l'évaporation (qui augmente les concentrations). Pour les mesures multi-élémentaires on a utilisé un standard multi-élémentaire confectionné mensuellement. Nos standards de fer ont été calibrés à l'aide d'une solution standard certifiée en fer. A chaque séance de mesure à l'Agilent, afin de valider le bon fonctionnement de la mesure, un géostandard dont les concentrations sont certifiées est mesuré. Il s'agit d'une eau de rivière, la SLRS4.

c- Corrections d'interférences

Les interférences sont les autres ions (mono ou polyatomiques) qui possèdent un rapport masse/charge voisin de celui à mesurer. Dans le cas d'une mesure sur un ICPMS basse résolution (comme l'Agilent 7500), les interférences ne sont pas résolues (figure 2.4). C'est-à-dire que les faisceaux des isotopes de l'élément X à mesurer et des interférences sont confondus. Il faut donc soustraire la contribution des différentes interférences au signal mesuré par la machine pour une masse donnée.

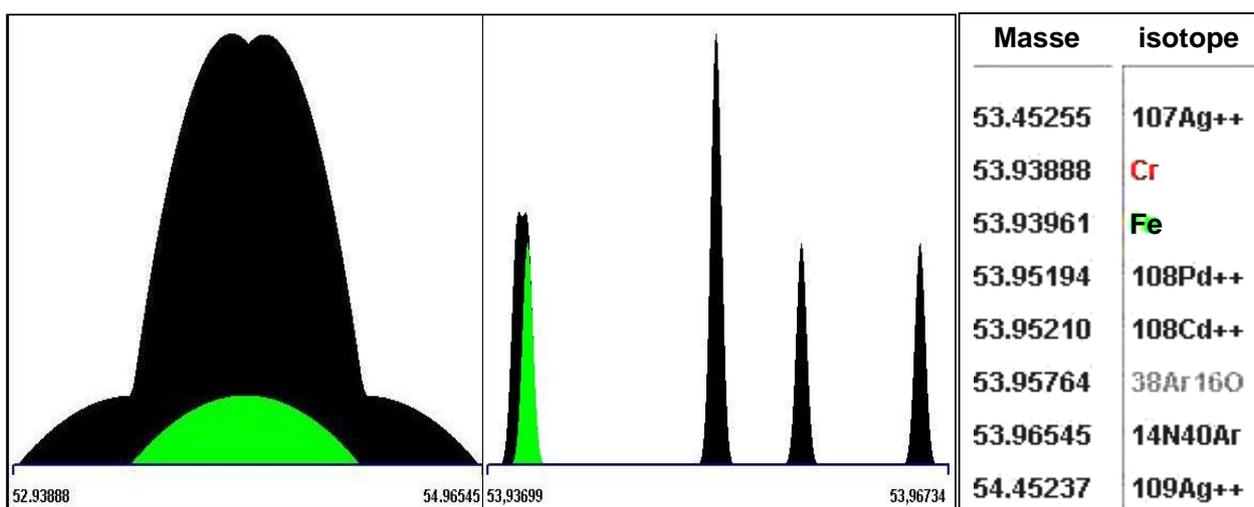


Figure 2.4 : Graphique du signal mesuré au voisinage de la masse 54 en fonction de la masse avec une basse résolution (à gauche) et une haute résolution (au milieu). La contribution du ^{54}Fe est représentée en vert et celle de ces interférences (listées à droite) en noir.

On distingue les interférences isobariques, monoatomiques (par exemple le $^{54}\text{Cr}^+$ et le $^{108}\text{Cd}^{++}$ pour la mesure du $^{54}\text{Fe}^+$), les interférences d'oxydes qui contiennent un atome d'oxygène (par exemple $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ pour le $^{56}\text{Fe}^+$), et les interférences d'argides qui contiennent un atome d'argon (par exemple $^{19}\text{F}^{38}\text{Ar}^+$ pour le $^{57}\text{Fe}^+$). Les corrections isobariques se corrigent par quantification de l'élément interférant et soustraction de sa contribution. Dans le cas de la mesure du ^{54}Fe par exemple, on mesure le ^{52}Cr (qui ne présente pas lui-même d'interférence isobarique), on en déduit la contribution du ^{54}Cr (connaissant la composition isotopique du Cr dans la nature) qu'on soustrait à la mesure de la masse 54. On corrige des interférences d'oxydes en mesurant à chaque séance le taux d'oxyde de Ce (Ce-O). Les rapports entre les différents taux de production d'oxydes étant constants et déterminés au préalable sur une machine donnée, on peut en déduire la quantité d'oxyde O-Y lors de la mesure. Le signal mesuré sur un isotope ^aX est corrigé de la contribution d'un oxyde suivant l'équation 2.3. Les interférences d'hydroxydes sont corrigées de la même manière que les oxydes.

$$[X]_{ech} = \left(Cps(^aX)_{ech} - Cps(^bY)_{ech} \times \alpha \times CeO \right) \times \frac{[X]_{std}}{Cps(^aX)_{std}} \times \frac{Cps(^{115}\text{In})_{std} / [In]_{std}}{Cps(^{115}\text{In})_{ech} / [In]_{ech}} \quad \text{équation (2.3)}$$

où $Cps(^bY)_{ech}$ est le nombre de coups à la masse b de l'élément Y mesuré pendant la mesure d'un échantillon, α est le rapport constant entre le taux de production d'oxyde de ^bY et d'oxyde de Ce, et CeO est le taux d'oxyde de Ce mesuré en début de séance. Une grande partie des argides est corrigée par le blanc machine, celles-ci étant principalement produites par le solvant.

Toutes ces corrections d'interférences peuvent être utilisées seulement si elles ne constituent que quelques % du signal mesuré pour une masse X. Au delà, la correction va altérer la précision de la mesure et nécessite d'être mieux contrainte. Dans notre cas, les corrections d'interférences sont presque toujours <1% sur les isotopes du Fe et ne sont donc pas gênantes pour la mesure de concentrations de Fe.

d- Utilisation de la dilution isotopique pour la détermination précise de la concentration en Fe

Pour cette technique, on utilise un « spike » qui est une solution enrichie en un isotope de l'élément à mesurer. Dans nos échantillons, nous avons utilisé un spike de ^{57}Fe . Il s'injecte dans l'échantillon le plus tôt possible au cours de la chaîne de traitement. Après homogénéisation de l'échantillon avec ce spike, la quantité de fer de l'échantillon est enregistrée dans la composition isotopique nouvellement formée par le mélange. Connaissant précisément la quantité de Fe (Q_s) ajoutée avec la solution de spike et la composition isotopique de la solution de spike, la mesure du rapport $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ dans le mélange permet d'obtenir la quantité de fer (Q_e) présente au moment de l'ajout du spike, par le principe de la dilution isotopique (équation 2.4). L'utilisation de la dilution isotopique pour la détermination de la quantité de Fe présente l'immense avantage de s'affranchir de toute perte d'échantillon (à partir de l'ajout du spike) au cours des traitements. Cette technique a été récemment publiée pour la détermination de la concentration en fer dissous d'un échantillon (de Jong et al., 2008).

$$Q_e = \frac{R_s - R_m}{R_m - R_e} \times \frac{A_s^{56}}{A_e^{56}} \times \frac{M_e}{M_s} \times Q_s \quad \text{équation (2.4)}$$

où R_m est le rapport $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ mesuré dans le mélange d'échantillon et de spike (rapport corrigé ; cf. sections suivantes), R_s est le rapport $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ dans la solution de spike, R_e dans l'échantillon (supposé identique à celui de la croûte terrestre, puisque les variations sur Terre ne sont pas plus importantes que ~0.5%), A_s^{56} et A_e^{56} sont respectivement les abondances de l'isotope ^{56}Fe dans le spike et dans l'échantillon, et M_s et M_e respectivement les masses molaires du fer dans la solution de spike et dans l'échantillon.

e- Correction de biais de masse

Le biais de masse est le fractionnement isotopique dépendant de la masse généré par l'instrument. En effet 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. Sur notre Agilent, le biais de masse est souvent de 10% sur le rapport $^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$ et varie avec des variations de l'ordre de 1% entre deux échantillons. Pour la détermination des concentrations par standard externe ou SSB, ce dernier n'aura pas d'incidence. En revanche la quantification par dilution isotopique nécessite de corriger le rapport mesuré de ce biais de masse. On encadre donc la mesure de l'échantillon spiké par celle d'une solution standard de fer (de composition isotopique en fer naturelle), de manière à connaître le fractionnement instrumental moyen et, par une règle de 3, on corrige les rapports mesurés dans l'échantillon de ce fractionnement. Cette correction de biais de masse, bien que peu précise, est suffisante pour la détermination des quantités de Fe.

5.2.3 Cas particulier des échantillons à matrice salée

Nos échantillons de particules en suspension n'ayant pas été rincés à l'eau mQ après filtration (pour ne pas faire éclater les cellules par changement brutal de pression osmotique ; Sherrell et Boyle, 1992), après dissolution ils ont donné lieu à des solutions très salées. Ces quelques centaines de μl d'eau de mer riches en éléments majeurs dissous constituent une proportion du dépôt très importante. La contribution de ce sel doit être soustraite au signal de chaque élément mesuré à l'ICPMS quand celle-ci est significative (cas des majeurs du sel de mer principalement). Pour quantifier cette contribution, il est nécessaire de connaître la quantité de sel de l'échantillon. Cette quantité étant très variable d'un filtre à l'autre, une mesure du Na dans chaque échantillon dissous est nécessaire. Cette mesure a été réalisée sur notre Agilent en même tant que les autres éléments.

Pour chaque échantillon, au moins deux dilutions de l'échantillon ont été réalisées afin que à la fois des éléments très abondants (comme le Na) et des éléments très peu abondants (les traces : Fe, Al, etc.) puissent être mesurés. Pour chacune des dilutions, une méthode de mesure a été réalisée, faisant varier les éléments à mesurer et leur temps de mesure. Les concentrations des standards ont été choisies de manière à calquer au maximum les échantillons. Pour les solutions très diluées, on a utilisé un standard multi-élémentaire très dilué à concentration en charge totale semblable. Pour les solutions peu diluées et très salées, on a utilisé un standard dopé à 0.1 g/L de sel (sel synthétique de NaCl, propre en fer) de manière à limiter le changement brutal de matrice entre l'échantillon et le standard. Tous les échantillons étant dopés en In et Re, on peut surveiller les changements de sensibilité aux alentours de ces masses. Le temps de stabilisation du plasma avant l'acquisition de la mesure a aussi été allongé pour les échantillons concentrés.

Cette technique est encore en cours de développement. La précision des mesures de Na obtenue sur l'Agilent est médiocre et une nouvelle mesure du Na dans ces échantillons est nécessaire pour la détermination des éléments dont les corrections de sel sont significatives (sur un ICP optique). L'utilisation d'un autre standard interne que l'In serait préférable pour la correction des variations de sensibilité des éléments plus légers. Des effets de matrice sont indéniables et viennent probablement altérer la justesse des résultats obtenus, biais que nous n'avons pas corrigé pour l'instant. Seulement pour 16 éléments (dont le Fe et la Al), les concentrations déterminées ont été jugées exploitables (celles qui sont supérieures à la limite de détection et pour lesquelles les proportions du blanc de filtre et de la correction de sel sont presque toujours inférieures à 25%). La précision de la mesure sur le Fe et l'Al est respectivement de 37 et 47 pM, soit ~1% environ du contenu en Fe et Al moyen de nos échantillons de particules d'eau de mer.

L'ICPMS quadripolaire, s'il est adapté à des mesures de concentrations, n'est pas suffisant pour la mesure de la composition isotopique du fer qui nécessite une précision inférieure au ‰. Seul un ICPMS à multi-collection et à haute résolution est capable de délivrer une précision suffisante pour la mesure des isotopes du fer.

5.3 Mesure de la composition isotopique du Fe au MC-ICPMS, les acquis

5.3.1 Le MC-ICPMS de l'Observatoire Midi Pyrénées

Le Neptune est un MC-ICPMS équipé d'une haute résolution ($M/\Delta M$ est de 9000 à 13000 en mode haute résolution sur le ^{56}Fe) et d'un multi-collecteur (MC pour « multi-collector »). La multi-collection consiste à mesurer plusieurs masses simultanément, ce qui permet de s'affranchir d'une variation de comportement de la machine entre deux mesures de masses successives comme l'effectue un simple collecteur, et améliore donc la précision. Le Neptune dispose de 9 cages de Faradays et 8 compteurs d'ions ; il est donc possible de mesurer 9 masses simultanément.

5.3.2 Enjeux de la mesure

La mesure de la composition isotopique du Fe dans l'eau de mer est extrêmement exigeante. Nous avons vu dans le chapitre précédent que pour être susceptible d'identifier la signature des sources de fer dans l'eau de mer, une précision inférieure à 0.1‰ est recommandée (cf. chapitre 1, section 3.3, la CI des sources). D'autre part, une telle précision doit être atteinte sur une très faible quantité de fer disponible dans l'échantillon. En effet, dans les zones HNLC (où les sources de fer nous intéressent particulièrement), les concentrations peuvent descendre jusqu'à 0.03nM ce qui représente seulement 20ng de Fe dans 12L d'échantillon (volume maximum d'une bouteille Go-Flo). Utiliser une bouteille de prélèvement entière pour une analyse est très coûteux et très lourd logistiquement.

Si la réussite d'une mesure de la CI du Fe dans l'eau de mer dépend de la qualité des traitements chimiques notamment, elle dépend aussi de la qualité de l'analyse elle-même. La justesse et la précision des mesures de la CI du Fe dépendent au total de 4 conditions analytiques : i) le rendement des traitements chimiques doit être élevé pour avoir une quantité d'éléments suffisante à la mesure, ii) le blanc doit être négligeable, iii) on ne doit pas avoir de fractionnement des isotopes du fer, ni pendant les traitements chimiques ni pendant la mesure, ou avoir un moyen précis de le corriger, et iv) la matrice ainsi que les interférences isobariques (^{54}Cr et ^{58}Ni pour le Fe) doivent être éliminées ou corrigées très précisément.

Avant l'apparition des ICPMS haute précision, la mesure de la CI du Fe était réalisée au TIMS (Thermo ionisation mass spectrometer). Pour palier aux importantes variations de biais de masse, Johnson et Beard, (1999) ont utilisé la technique du « double spike » (cf. section 5.3.3). L'arrivée des MC-ICPMS a permis d'atteindre une plus haute précision grâce notamment à une meilleure efficacité d'ionisation, et à un biais de masse plus stable (Belshaw et al., 2000 ; Beard et al., 2003a ; Marechal et al., 1999 ; Galy et al., 2001 ; Siebert et al., 2001). Pour réduire les interférences polyatomiques, diverses solutions ont été suggérées : i) l'utilisation d'un désolvateur dont le rôle est de limiter la quantité d' H_2O dans les aérosols afin de minimiser les interférences Ar-O, Ar-OH et Fe-hydrure (Belshaw et al., 2000 ; Anbar et al., 2000) ; ii) l'utilisation d'un désolvateur et d'un plasma froid dans le but de diminuer le rapport Ar-O / Fe (Walczyk et von Blanckenburg, 2002) ; iii) l'utilisation de la cellule de collision (Beard et al., 2003a) ; iv) l'utilisation d'un plasma froid qui supprime toutes les interférences polyatomiques (Kehm et al., 2003) ; v) la mesure en haute résolution qui résout les

isotopes de Fe de leur interférence Ar-O et Ar-N (Weyer et Schwieters, 2003 ; Schoenberg et von Blanckenburg, 2005). Nous utiliserons une combinaison de i) et v).

Les interférences isobariques sont principalement éliminées au cours de la chimie. Les traces restantes de Cr et Ni sont corrigées par mesures simultanées du ^{53}Cr et ^{60}Ni grâce à la multi-collection. Celles-ci permettent d'estimer le ^{54}Cr et ^{58}Ni en utilisant les abondances naturelles et aussi le biais de masse.

5.3.3 Correction du biais de masse sur MC-ICPMS

Le biais de masse est le fractionnement isotopique produit par l'instrument. Il est de quelque % par amu (unité de masse atomique) sur les MC-ICPMS pour le Fe, soit ~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. Trois techniques existent pour corriger le biais de masse.

a- Encadrement avec des standards (SSB)

La technique dite de « standard sample bracketing » (SSB) est la plus répandue (Belshaw et al., 2000, Walczyk et von Blanckenburg, 2002 ; Beard et al., 2003a). Elle consiste à analyser un standard isotopique avant et après chaque échantillon. Elle considère que le biais de masse est égal à la moyenne des biais de masse des 2 standards encadrant l'échantillon au moment de la mesure de l'échantillon. Le plus gros inconvénient de cette technique réside dans cette dernière approximation. N'importe qu'elle instabilité du plasma ou effet de matrice induit par une pureté légèrement moins bonne d'un échantillon (comme par la présence de matière organique ou d'un quelconque élément X dans des concentrations comparables à l'élément à mesurer) peut engendrer une variation inattendue du biais de masse que le SSB ne peut pas corriger. La CI du Fe obtenue est alors fautive sans que l'on puisse le savoir.

b- Technique normalisation interne inter-élémentaire

La méthode de dopage par un autre élément est aussi très répandue. On parle de la technique de normalisation interne inter-élémentaire. Pour la CI du Fe on utilise un dopage au Ni (Malinovsky et al., 2003 ; Stenberg et al., 2003 ; Poitrasson et Freydier, 2005) ou au Cr (Sharma et al., 2001 ; Kehm et al., 2003). Cette technique a été décrite notamment par Marechal et al. (1999) pour la détermination de CI du Cu par dopage avec un standard isotopique de Zn (et réciproquement). Le principe est d'utiliser un élément de masse très proche pour évaluer le fractionnement instrumental d'un autre élément, au sein de la même solution, telle une correction interne.

Prenons l'exemple d'un dopage au Ni pour la détermination de la CI du Fe. On ajoute une solution de Ni à toutes les solutions à analyser au MC-ICPMS (standard et échantillons). A partir de la loi exponentielle au premier ordre du fractionnement de masse (qui décrit le mieux le biais de masse parmi les lois linéaire, puissance et exponentielle ; Marechal et al., 1999), on obtient les équations 2.5 et 2.6. La combinaison des deux équations 2.5 et 2.6 donne l'équation 2.7.

$$\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{mesuré}} = \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{vrai}} \cdot \left(\frac{M_{56\text{Fe}}}{M_{54\text{Fe}}} \right)^{f_{\text{Fe}}} \quad \text{équation (2.5)}$$

$$\left(\frac{{}^{61}\text{Ni}}{{}^{60}\text{Ni}}\right)_{\text{mesuré}} = \left(\frac{{}^{61}\text{Ni}}{{}^{60}\text{Ni}}\right)_{\text{vrai}} \cdot \left(\frac{M_{{}^{61}\text{Ni}}}{M_{{}^{60}\text{Ni}}}\right)^{f_{\text{Ni}}} \quad \text{équation (2.6)}$$

$$\ln\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{mesuré}} = \ln\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{vrai}} + S \cdot \left[\ln\left(\frac{{}^{61}\text{Ni}}{{}^{60}\text{Ni}}\right)_{\text{mesuré}} - \ln\left(\frac{{}^{61}\text{Ni}}{{}^{60}\text{Ni}}\right)_{\text{vrai}} \right] \quad \text{équation (2.7)}$$

$$S = \frac{f_{\text{Fe}}}{f_{\text{Ni}}} \cdot \left(\frac{\ln\left(\frac{M_{{}^{56}\text{Fe}}}{M_{{}^{54}\text{Fe}}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{{}^{61}\text{Ni}}}{M_{{}^{60}\text{Ni}}}\right)} \right) \quad \text{équation (2.8)}$$

où M_{aX} est la masse molaire de l'isotope aX , f_X est le coefficient, indépendant de la masse, de la loi exponentielle de fractionnement pour l'élément X.

On dispose d'un standard isotopique de Fe (l'IRMM-14 de l'Institut for Research Materials and Measurements, noté IRMM dans la suite) et d'un standard isotopique de Ni. Considérons la mesure successive des solutions A et B (suivant l'ordre A-B-A-B-A, etc.) : la solution A étant le mélange d'un standard isotopique de Fe (IRMM) et du standard isotopique de Ni, et la solution B étant le mélange d'un échantillon dont on veut connaître la CI du Fe et du standard isotopique de Ni. La représentation graphique de $\ln({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})$ versus $\ln({}^{61}\text{Ni}/{}^{60}\text{Ni})$ obtenue par des mesures répétées de la solution A et B est représentée à la figure 2.5, dans le cas où l'échantillon est le standard hématite ETH Eidgenössische Technische Hochschule ; Poitrasson et Freydier, 2005). Pour chacune des deux solutions, les mesures s'alignent selon une droite de pente identique S dont l'expression est donnée par l'équation 2.8. La valeur de S est déduite de la régression linéaire des mesures de la solution A. Connaissant tous les autres paramètres de l'équation 2.7 pour la mesure de la solution B, on déduit le rapport vrai ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ de l'échantillon, puis son $\delta^{56}\text{Fe}$ par rapport à l'IRMM.

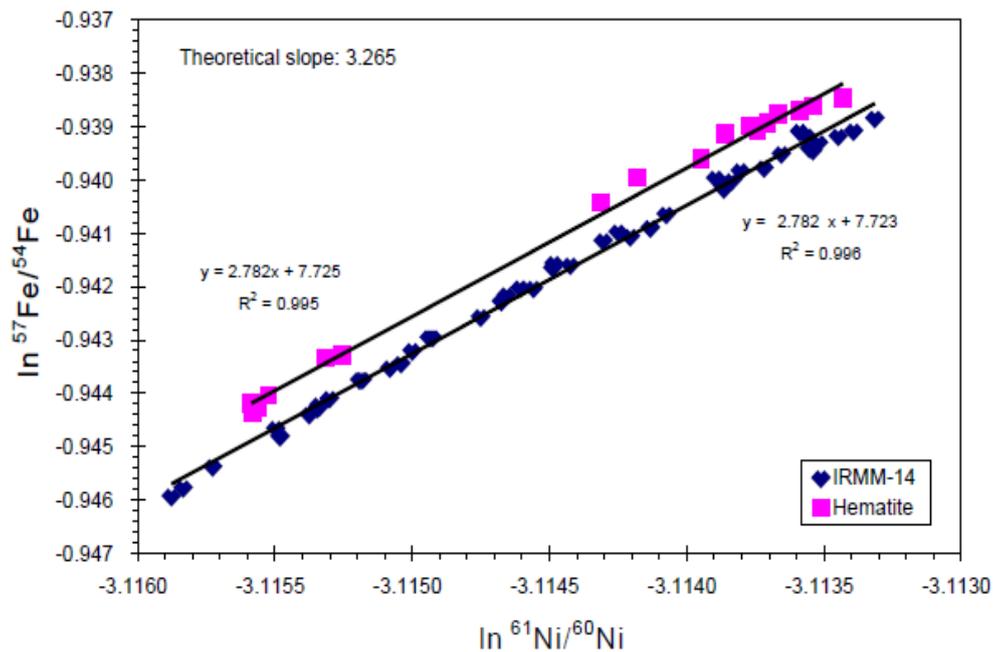


Figure 2.5 : Représentation graphique des mesures répétées de la solution A (mélange IRMM et standard de Ni) et B (Hématite et standard de Ni). Ces rapports sont non corrigés. (Poitrasson et Freydier, 2005)

Dans la méthode de Marechal et al. (1999), on considère que f_{Fe}/f_{Ni} est constant tout au long de la session de mesure. Une technique plus simple consiste à considérer que $f_{Fe}/f_{Ni} = 1$ (hypothèse de Longerich et al., 1987). Poitrasson et Freydier (2005) ont comparé ces différentes techniques. Leurs résultats (table 2.2) montrent que la technique de Marechal et al. (1999), qui utilise une corrélation journalière entre le Ni et le Fe, est la plus performante, mais que l'approximation $f_{Fe}/f_{Ni} = 1$ donne aussi des résultats satisfaisants. La combinaison de cette technique avec l'encadrement de l'échantillon par des standards (SSB) permet d'améliorer légèrement la précision des mesures (Poitrasson et Freydier, 2005).

Table 2.2: Comparaison de différentes techniques de correction de biais de masse réalisée à partir de 55 analyses d'Hématite (Poitrasson et Freydier, 2005). (1) correspond à l'approximation $f_{Fe}/f_{Ni} = 1$, (2) correspond à (1) combiné avec le SSB, (3) correspond à la technique de Marechal et al. (1999) décrite ci-dessus.

Mass bias correction	$\delta^{57}Fe/^{54}Fe$	$\delta^{57}Fe/^{54}Fe$	$\delta^{57}Fe/^{54}Fe$	$\delta^{56}Fe/^{54}Fe$	$\delta^{56}Fe/^{54}Fe$	$\delta^{56}Fe/^{54}Fe$
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
Average	0.775	0.772	0.745	0.523	0.521	0.500
2 standard deviation	0.193	0.179	0.142	0.131	0.120	0.091
2 standard deviation/amu	0.064	0.060	0.047	0.066	0.060	0.046

On considère souvent que la normalisation interne inter-élémentaire intègre mieux les instabilités du plasma que la technique SSB (et notamment les effets de matrice ; Arnold et al., 2004). Cependant il semblerait que le biais de masse de différents éléments puisse être affecté différemment par un effet de matrice (Ingle et al., 2003), remettant en cause la robustesse de la correction du biais de masse par normalisation interne inter-élémentaire.

c- Technique du Double Spike

Le biais de masse peut aussi être corrigé par la méthode du « double spike » (e.g., Johnson et Beard, 1999 ; Siebert et al., 2001 ; Dideriksen et al., 2006). Une solution de « double spike » est une solution enrichie en deux des isotopes de l'élément considéré dont la composition isotopique a été soigneusement calibrée au préalable. Elle ne peut être utilisée que si l'élément possède au moins 4 isotopes. La composition isotopique de l'échantillon (ainsi que sa quantité de fer) est enregistrée à partir du moment où la solution de double spike et l'échantillon sont homogénéisés. 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 qu'une unique loi de fractionnement puisse décrire ces fractionnements. L'ajout du double spike se fait donc le plus tôt possible dans les traitements chimiques. Outre le fait de s'affranchir des problèmes de rendement et de fractionnement isotopique, cette technique présente d'autres avantages. Elle permet de résoudre la composition isotopique vraie d'un échantillon en une seule analyse, soit pendant la mesure de l'échantillon (contrairement au SSB) et avec le même élément (contrairement à la technique du dopage Ni). Les effets de matrice sont minimisés (Dideriksen et al., 2006). Elle peut diminuer la contribution des interférences isobariques. Par exemple, en ajoutant un spike de ^{54}Fe - ^{58}Fe , le signal du fer sur ces masses est augmenté relativement aux interférences isobariques (Dideriksen et al., 2006).

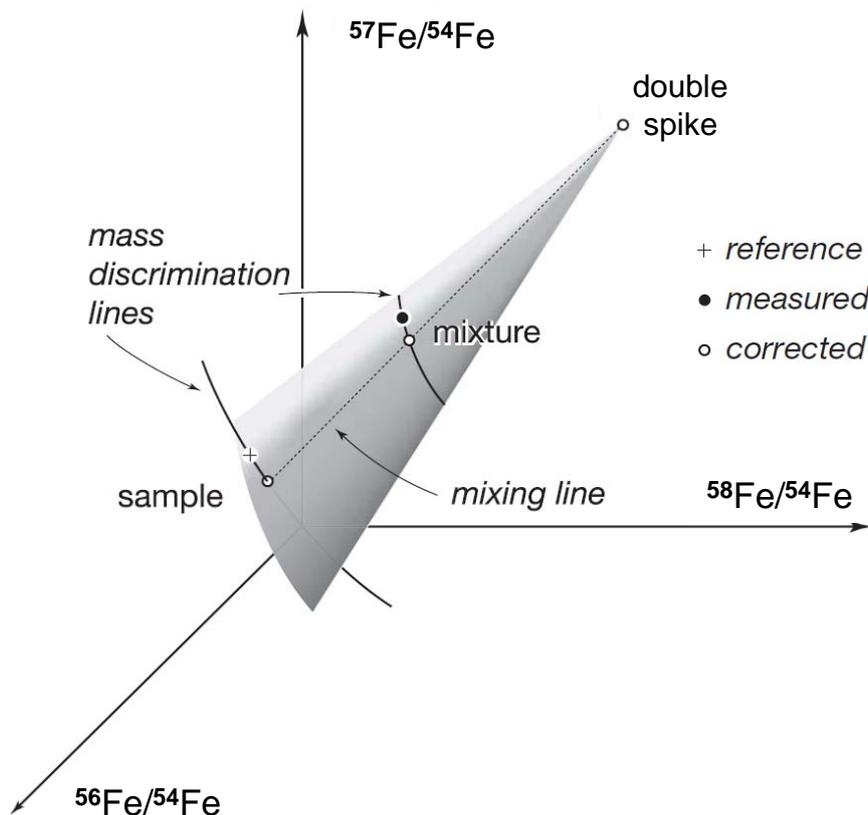


Figure 2.6 : Représentation graphique schématisée des compositions isotopiques d'un double spike et de son mélange avec un échantillon naturel (compositions isotopique mesurée et corrigée). Les courbes en trait plein correspondent à des lois de fractionnement dépendant de la masse. Celle qui contient la CI mesurée (point noir) correspond au fractionnement instrumental, et celle qui contient la CI vraie du standard (croix) correspond au fractionnement naturel. La ligne de mélange entre le double spike et l'échantillon vrai est représentée en pointillés. (d'après Albarede et Beard, 2004)

Pour retrouver la composition isotopique de l'échantillon, nous utilisons l'algorithme de Siebert et al. (2001). Il reprend une résolution géométrique de la composition isotopique de l'échantillon à partir des compositions isotopiques du mélange double spike/échantillon mesuré, de la composition isotopique vraie du double spike (dans un graphique tridimensionnel dont chaque axe est un rapport isotopique de l'élément, comme représenté à la figure 2.6). La courbe du mélange fractionné est déterminée par la mesure et la loi de fractionnement dépendant de la masse. Le point représentant le double spike pur vrai est connu. Ce point avec la courbe du mélange fractionné définit une surface (en gris à la figure 2.6). Grâce à la CI de l'IRMM (ces rapports sont certifiés) et à la loi de fractionnement de la masse, on déduit la courbe de fractionnement naturel (vraie). Finalement l'intersection de cette courbe avec la surface grisée détermine la CI vraie de notre échantillon.

L'ensemble des techniques décrites ci-dessus fournit une précision suffisante pour la mesure des isotopes du Fe dans l'environnement, soit une précision de 0.1‰ sur le $\delta^{56}\text{Fe}$ à 95% de niveau de confiance (e.g., Schoenberg et von Blanckenburg, 2005 ; Poitrasson et Freydier, 2005). Cependant ces techniques n'ont pas été validées sur des quantités de fer aussi faibles que 30ng pour la totalité d'un échantillon. Un développement analytique a donc été réalisé pour atteindre cet objectif notamment, présenté au chapitre 3.

Chapitre 3 : Développement analytique : Mesure de la CI du Fer Dissous de l'eau de mer

<i>1. Mise au point de la méthode</i>	83
1.1 Développement de l'étape de préconcentration sur résine NTA.....	83
1.1.1 Préconcentration type « batch »	85
1.1.2 Préconcentration en ligne : tests de rendements.....	86
1.1.3 Etape d'élution	89
1.1.4 Diminution des capacités de la colonne et encrassage	91
1.1.5 Composition de l'éluat en sortie de colonne 9	93
1.2 Développement de l'étape de purification sur résine échangeuse d'ions.....	94
1.3 Traçage de la contamination de fer et diminution du blanc de préconcentration.....	98
1.3.1 Modifications de la ligne de préconcentration	99
1.3.2 Blancs de réactifs	99
1.3.3 Blancs de colonnes NTA et d'élution, lavage de la colonne	100
1.3.4 Blancs de bidons.....	102
1.3.5 Blancs de chargement.....	105
1.3.6 Blancs d'évaporation.....	106
1.3.7 Blancs de pipetage.....	106
1.3.8 Le blanc, conclusion.....	107
1.4 Développement au Neptune	108
1.4.1 Procédure d'utilisation du Neptune	108
1.4.2 Choix du Double Spike et Calibration	110
1.4.3 Validation de l'ensemble de la procédure	111

<i>2.Méthode finale</i>	112
2.1 Résumé.....	112
2.2 <i>High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS (Lacan, Radic et al., 2010)</i>	112
<i>3.Intercalibration GEOTRACES</i>	122
3.1 Quelle intercalibration.....	122
3.2 Résultats de l’intercalibration	122

Nous avons vu dans le chapitre 2 que, au commencement de ma thèse, aucune méthode n'avait été développée pour des échantillons dont la concentration en fer dissous est inférieure à $\sim 2\text{nM}$. Or notre objectif était de pouvoir mesurer les isotopes du fer en océan ouvert voire en zone HNLC, dont les concentrations en fer dissous peuvent être de 0.02nM (Sarhou et al., 2003). Nous avons donc mis au point une méthode de mesure des CI du fer dissous adaptée à des échantillons d'eau de mer typiques d'une zone HNLC.

Dans ce chapitre va être présenté le développement analytique, qui a été réalisé au cours de la première moitié de ma thèse, visant à mettre au point cette méthode. Ce développement a donné lieu à deux publications (Lacan et al., 2008, 2010) dont la plus récente présente la méthode finale obtenue et est reportée en section 2. Enfin, la section 3 présente le succès des résultats de l'intercalibration de la CI du DFe réalisée dans le cadre du programme GEOTRACES.

1. MISE AU POINT DE LA METHODE

Rappelons les exigences relatives à la mesure de la CI du fer dissous (DFe) dans l'océan ouvert. La méthode doit être adaptée à un échantillon de concentration $0,03\text{nM}$ de DFe, qui présente 33ng de fer dans un échantillon de 20L . Le rendement doit être proche de 100% pour garantir une quantité de fer suffisante à la mesure. Le blanc ne doit pas dépasser quelques ng de fer pour pouvoir être considéré négligeable devant le contenu en fer de l'échantillon. La matrice de l'échantillon doit être éliminée efficacement, en particulier le Ni et le Cr qui constituent des interférences isobariques pour le Fe. L'ensemble de la chaîne de traitement de l'échantillon ne doit pas générer de fractionnement des isotopes du fer à moins que ces fractionnements soient corrigés de manière très précise. La mesure finale doit présenter une précision de l'ordre de 0.1% sur le $\delta^{56}\text{Fe}$ à 95% de niveau de confiance pour permettre l'observation de variations naturelles significatives de la CI du Fe dans nos échantillons.

L'ensemble de ces contraintes s'applique aux différentes étapes de la chaîne de traitement. Nous avons vu au chapitre 2 que la chaîne de traitement requise est a priori composée d'une phase de préconcentration pour extraire le fer de l'eau de mer, d'une phase de purification pour éliminer des traces éventuelles de sels et d'interférents, et de la mesure sur un MC-ICPMS (Neptune dans notre cas). Ainsi dans une première section sera présenté le développement de l'étape de préconcentration, puis celui de l'étape de purification, une section sera dédiée à la diminution du blanc, pour finir avec les développements concernant la mesure du $\delta^{56}\text{Fe}$ au Neptune.

1.1 Développement de l'étape de préconcentration sur résine NTA

Dans un premier temps, nous avons cherché à préconcentrer 10L d'eau de mer avec un rendement proche de 100% en utilisant la résine NTA (Nitriloacetic Acid). Le choix de l'utilisation de la résine NTA pour la préconcentration est expliqué au chapitre 2. Dans un second temps, le protocole de préconcentration a été étendu à 20L . Dans l'idéal, cette procédure devrait pouvoir s'effectuer à bord.

Pour la phase de préconcentration, nous nous sommes basés sur le protocole développé par (Lohan et al., 2005) et résumé à la table 3.1. Ce protocole permet la préconcentration en ligne de ~2 ml d'eau de mer sur une colonne dont le volume de NTA est de 85µl, avec un débit de ~1 ml/min et un blanc de 130pM soit 0.015ng. Avant mon arrivée, F. Lacan avait déjà mis en place des tests de préconcentrations qui sont présentés à la table 3.1. Pour ces tests, une colonne NTA (type 5) a été réalisée à l'aide de l'imbrication de plusieurs tubes en FEP (fluoroéthylène propylène) constituant une cellule de 0.84ml entre deux frittés. Cette colonne était connectée en amont à un tuyau type color-codé (utilisable avec une pompe péristaltique), lui-même connecté à un tuyau Tygon®, lui-même connecté à une tige téflon qui plonge soit dans l'échantillon à préconcentrer, soit dans les réserves d'éluants. Nos différents éluants sont : une solution d'HCl 0.017M (à pH=1.75) pour le conditionnement, de l'eau mQ pour le rinçage et une solution d'HNO₃ 1.5M pour l'éluion.

Tous les tests de préconcentration (ceux de F. Lacan et tous les suivants) ont été réalisés avec une eau de mer de surface prélevée au site Dyfamed (Méditerranée) dont la concentration en fer est proche de 5nM. Pour chaque stock d'eau de mer de Dyfamed, on détermine la concentration en DFe comme suit : on ajoute un spike de ⁵⁷Fe à un aliquote de 500ml d'eau de mer. Après homogénéisation, on préconcentre suivant le protocole de F. Lacan (table 3.1). Par mesure à l'ICPMS quadripolaire et dilution isotopique (cf. section 5.2. du chapitre 2), on retrouve la concentration en fer initiale de l'eau de mer. Le rendement d'une préconcentration est déterminé par le rapport de la quantité de fer récupérée après éluion sur la quantité de fer initiale. La quantité de fer élué est déterminée à l'ICPMS quadripolaire.

Table 3.1 : Protocoles de départ utilisés pour développer la nouvelle méthode de préconcentration.

	Lohan et al., 2005	tests Lacan, 2007
<i>échantillon eau de mer</i>		
Volume	~2ml	1L
pH	1,7 - 1,8	1,75
<i>colonne NTA</i>		
volume colonne	0,085ml	0,85ml
lavage préliminaire	HNO ₃ 0,5M	HNO ₃ 1,5M
préconditionnement	~9ml	10ml
<i>préconcentration</i>		
H ₂ O ₂ 1µmol/L	ajout 10 min avant	ajout 30 min avant
débit	0,9ml/min	10ml/min
durée	2 min	1h40
<i>éluion</i>		
débit	0,9ml/min	10ml/min
rinçage	~0,5 ml eau mQ	5ml eau mQ
éluion du fer	< 7ml HNO ₃ 0,5M	20ml HNO ₃ 1,5M
<i>performances pour le fer</i>		
rendement	100%	100%
blanc	0,015ng	33ng

Ces tests préliminaires ont montrés : i) la possibilité de préconcentrer 1L d'eau de mer sur une colonne de 0.84ml de NTA (type colonne 5, cf. table 3.1) avec un débit de 10ml/min, ii) l'éluion des 100% du fer chargé dans 20ml d'HNO₃ 1.5M. Ce nouveau protocole est reporté à la table 3.1. F. Lacan était donc parvenu à passer d'une préconcentration de 2ml à 1L avec cependant un blanc de 33ng. Restait alors à passer d'une préconcentration de 1L à 20L en résolvant le problème du blanc.

Deux types de préconcentration ont été testées : la préconcentration en ligne sur colonne NTA et la préconcentration par ajout de résine NTA dans l'échantillon, cette dernière technique sera appelée « batch ».

1.1.1 Préconcentration type « batch »

Les tests de préconcentration par batch ont été réalisés sur 1L et 10L d'échantillon. La procédure consiste à (après avoir ajouté 10 μ mol/L d'H₂O₂ 30 minutes avant la préconcentration et vérifié que le pH de l'échantillon est à 1.75) : i) ajouter un certain volume de résine NTA dans l'échantillon et mettre le tout à agiter pour une durée donnée, ii) filtrer l'ensemble échantillon + résine pour récupérer la résine dans une cartouche, iii) rincer la résine avec 5ml d'eau mQ puis éluer le fer avec 20ml d'HNO₃ 1.5M. La résine avait été lavée abondamment avec du HNO₃ 1.5M. Les échantillons sont mis en agitation sur une plate-forme motorisée. La filtration se fait à l'aide du même circuit que celui détaillé plus haut (utilisé pour les tests préliminaires), relié à une cartouche faite d'un seul fritté (qui fait office de filtre) et de tuyau PFA (diamètre interne 3mm). On analyse l'ensemble des 20ml élués.

Les résultats obtenus pour différents volumes de résine, différentes durées t, et différents moyens d'agitation sont présentés à la table 3.2. **Un seul de ces tests a montré un rendement quantitatif, celui faisant intervenir l'agitation de l'échantillon d'1L avec la résine toute une nuit.** La même procédure pour une agitation d'une heure ne présente que 55% de rendement. Le fait d'augmenter le volume de résine (de 84 à 200 μ l) pour une même durée d'agitation n'a que faiblement augmenté le rendement de la préconcentration. Le test sur 10L d'échantillon est calqué sur le test A du point de vue du rapport volume de résine /volume d'échantillon, mais le moyen d'agitation n'est pas le même ; le bidon n'a été secoué vigoureusement que 2 fois au cours de l'heure précédent la filtration. L'agitation automatique pour une série d'échantillons de 10L est difficilement réalisable dans la mesure où il faut compter un agitateur par échantillon, c'est pourquoi on a procédé à une agitation manuelle.

Un seul blanc de procédure a été réalisé (avec 100ml d'eau mQ acidifiée), dans les mêmes conditions que le test A, et présente une quantité de fer de 37ng. Il n'y a que pour le test D que ce blanc est inférieur à 10% de la quantité de fer mesurée au total. Ce blanc est l'un des premiers réalisés au cours de ma thèse et un grand nombre de dispositions n'ont pas encore été prises (concernant le lavage du matériel, les manipulations sous hotte, etc. ; cf. section 1.3). Il est similaire à celui obtenu par F. Lacan dans des mêmes dispositions de propreté (cf. table 3.1).

Table 3.2 : Rendement du Fe pour des tests de préconcentration type « batch ». Le blanc de procédure n'a pas été soustrait.

test	Volume préconcentré (en L)	Volume de résine (en ml)	Durée de préconcentration	Agitation	Rendement (%)	Proportion du blanc (%)
A	1	0,08	1h	auto	55	30
B	1	0,08	1 nuit	auto	105	16
C	1	0,2	1h	auto	68	25
D	10	0,84	1h	manuelle	45	4

L'avantage de la technique batch par rapport à la préconcentration en ligne est que la durée de la préconcentration peut être courte, alors que le débit de la préconcentration en ligne est limité par la colonne NTA (cf. section suivante). Malheureusement, les premiers tests montrent qu'il faut considérer une durée d'agitation supérieure à une heure pour avoir un rendement quantitatif. D'autre

part, le temps gagné en mettant la résine directement dans l'échantillon, au lieu de faire passer l'échantillon ml par ml sur la résine, est perdu à nouveau lors de la filtration pour récupérer la résine dans la cartouche. Ce délai significatif couplé aux difficultés logistiques a fait que nous avons abandonné cette technique pour consacrer l'ensemble des autres tests à la préconcentration en ligne.

1.1.2 Préconcentration en ligne : tests de rendements

Les procédures de préconcentration en ligne utilisent toutes une colonne NTA. Les tests de F. Lacan présentés précédemment correspondent à ce type de préconcentration. Les étapes fondamentales de ces procédures sont les suivantes. D'abord on ajoute $10\mu\text{mol/L}$ d' H_2O_2 30 minutes avant la préconcentration et, après homogénéisation, on vérifie que le pH de l'échantillon est de 1.75. On commence alors le chargement de l'échantillon, i.e., on le fait passer à travers la colonne NTA. Une fois la préconcentration terminée, on rince la colonne à l'eau mQ puis on élue le fer en HNO_3 1.5M.

La colonne réalisée par F. Lacan (colonne 5) a atteint un débit maximum de 10ml/min, débit forcé par une pompe péristaltique. Les nouveaux tests sur cette colonne ont montré un débit maximum de 6ml/min (à débit plus fort, une surpression fait sauter les connexions). La cause de cette diminution de débit est que la NTA se tasse à force d'utilisation, et ce phénomène ne semble pas réversible. D'autres colonnes NTA ont été réalisées afin de permettre d'atteindre un débit plus grand (pour diminuer le temps de préconcentration nécessaire pour 10L d'échantillon) tout en conservant un rendement de 100% sur le fer. Leurs dimensions sont reportées à la table 3.3.

Table 3.3 : Dimension des différentes colonnes NTA confectionnées ainsi que les rendements et blancs en fer correspondants. Les erreurs de blancs et rendements correspondent à 2σ . Tous ces tests, exceptés ceux de la colonnes 5, correspondent à la préconcentration de 10L d'eau de mer. Les blancs seront discutés à la section 1.3.

n° colonne	Volume NTA (ml)	Diamètre interne (mm)	Longueur (mm)	blanc de Fe (ng)	n	rendement du Fe (%)	n
5	0,84	6,4	26,1	$2,6 \pm 2,9$	4	95 ± 7	3
6	0,84	9,6	11,6	$12,0 \pm 1,3$	3	82 ± 8	2
7	0,42	9,6	5,8	$15,9 \pm 29$	2	55 ± 8	2
8	0,28	9,6	3,9	2	1	41 ± 20	2
9	1,20	9,6	16,6	$4,1 \pm 4,4$	15	94 ± 18	7
10	2,00	9,6	27,6	$10,4 \pm 9,9$	2	89	1
11	1,20	13,0	9,0	23	1	96	1
12	2,20	13,0	16,6	23	1	108	1

Les premières préconcentrations de 10L sur colonne 6 avec un débit entre 10 et 20ml/min ayant été abandonnées pour cause d'innombrables déconnexions du circuit (dues à des surpressions en amont de la colonne) et autant de contaminations, **nous avons mis en place des préconcentrations par gravité** (figure 3.3). En plaçant l'échantillon en hauteur par rapport à la colonne (à 130cm au-dessus de la colonne) et en amorçant le préconcentration à l'aide d'une seringue en sortie de la colonne, le flux gravitaire se met en place avec un débit moyen proche de 10 mL/min au cours d'une préconcentration de 10L. La préconcentration par gravité présente de nombreux avantages. Les risques de déconnexion du circuit par surpression sont quasiment éliminés (si la résine se colmate, le débit diminue naturellement sans créer de surpression significative), ce qui rend la phase de chargement autonome (la présence du manipulateur était indispensable pour surveiller les problèmes de surpression). La durée de préconcentration devient donc une contrainte secondaire. D'autre part, puisqu'on n'utilise plus de pompe péristaltique lors du chargement, on peut remplacer le tuyau color-

codé en plastique par un tuyau en téflon (matériau plus facile à laver), ce qui permet d'avoir un circuit de préconcentration intégralement en téflon. Cependant pour l'éluion on a toujours besoin de la pompe. Pour cette étape on conserve donc le même type de circuit que précédemment, que l'on connecte à l'entrée de la colonne une fois le chargement de l'échantillon terminé. Les rendements de préconcentration avec pompe et par gravité ont été comparés. Avec un flux induit par la pompe, on récupère, respectivement avec les colonnes 7 et 8, 52 et 34% du fer chargé, alors que par gravité on récupère respectivement 58 et 48%. **Le rendement est donc légèrement meilleur avec un flux gravitaire qu'avec un flux induit par pompe, probablement grâce au débit plus faible lors de la préconcentration par gravité.**

L'ensemble des tests de préconcentration réalisés sur 10L d'échantillon avec diverses géométries de colonne est représenté à la table 3.3. La quasi-totalité de ces tests est réalisée par gravité à l'exception d'un test avec pompe pour les colonnes 6, 7 et 8. Les rendements de préconcentration en fonction du volume de résine sont représentés à la figure 3.1. Le volume de résine, en plus de déterminer la capacité de capture maximum de la colonne, fait varier le débit de la préconcentration par gravité. C'est probablement ce débit couplé aux dimensions de la colonne qui conditionne les rendements des colonnes. La colonne la plus courte et possédant le plus petit volume de NTA (colonne 8) est celle qui présente le rendement le plus faible. A diamètre interne constant, une augmentation de la longueur de la colonne, et donc du volume, induit une augmentation du rendement (colonnes 6, 7 et 8). Les colonnes qui présentent un rendement quantitatif (colonnes 5, 9, 10, 11 et 12) sont celles qui possèdent un volume supérieur ou égal à 1.2ml de résine. **Ainsi les colonnes 9 et 11 semblent avoir la taille optimum : un volume de résine minimum pour un rendement avoisinant les 100%.** Les rendements des colonnes 6, 7, 8, 9 et 10 (dont le diamètre interne est constant) semblent suivre une courbe de tendance de pente constante jusqu'à 80%, puis une courbe asymptotique à 100% à partir d'un volume de 1ml de NTA.

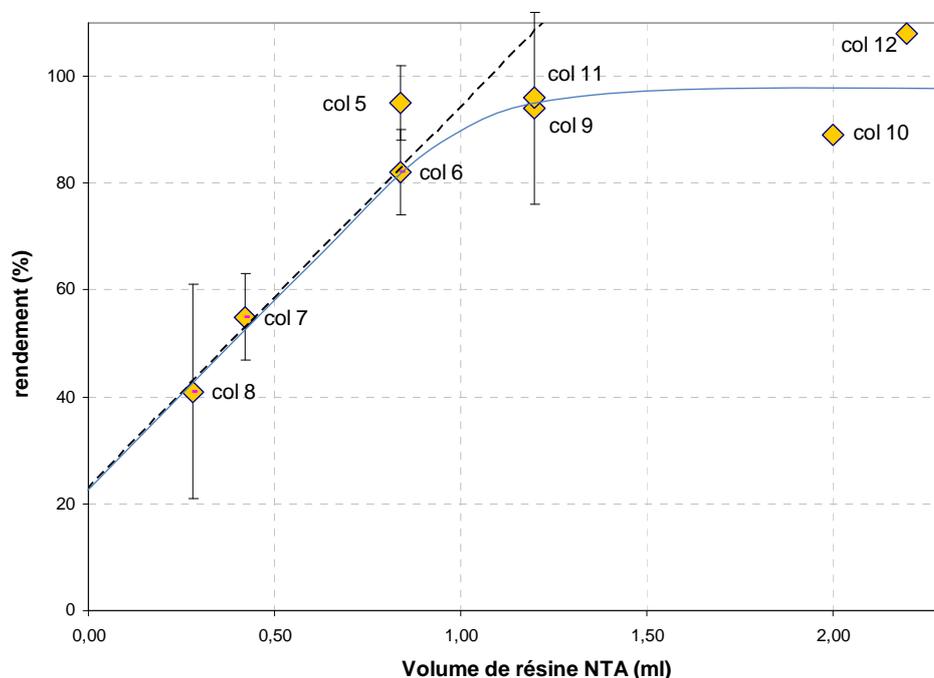


Figure 3.1 : Rendement en Fe des différentes colonnes pour la préconcentration de 10L d'eau de mer (et 500ml pour la colonne 5). La droite en pointillés correspond à la courbe de tendance décrite par les colonnes 6, 7 et 8. La courbe en trait plein est une extrapolation de la tendance des colonnes ayant un diamètre interne constant de 9.6 mm (colonnes 6, 7, 8, 9 et 10).

C'est la colonne 9 qui a été retenue pour le protocole final de préconcentration. Un test de préconcentration de 20L (dont le chargement a duré 27h) sur colonne 9 a montré un rendement de 89%. Ce rendement s'est ensuite vérifié au cours de la préconcentration de nos échantillons de 20L. **Ainsi la procédure reste quasi-quantitative pour un échantillon de 20L.** Lors d'un test contaminé, la colonne 9 a été capable de retenir jusqu'à 32 μ g de fer. Cette valeur peut être considérée comme une valeur minimum de la capacité maximale de la colonne 9 (32 μ g correspond à 57nM de DFe dans 10L d'échantillon).

D'autre part nous avons voulu connaître l'impact de la décomposition de l' H_2O_2 sur les rendements de préconcentration. Dans notre protocole de préconcentration, on ajoute de l' H_2O_2 pour oxyder le Fe^{2+} présent et continuellement formé dans l'échantillon par photoréduction du Fe^{3+} en présence de lumière naturelle. La forme Fe^{2+} est indésirable lors de la préconcentration puisqu'elle n'est pas retenue par la résine NTA à pH= 1,75. Pour un échantillon de 10L, on ajoute 10ml d'une solution d' H_2O_2 à 10mM (fabriquée hebdomadairement pour éviter son altération avec le temps) de manière à avoir 10 μ mol de H_2O_2 par L d'échantillon (Lohan et al., 2005). Cet ajout est réalisé 30min avant le début de la préconcentration dans notre protocole. Notre préconcentration par gravité prend entre 16 et 24h (avec une moyenne de 20h) pour 10L et 27h pour 20L. Les questions à laquelle nous avons voulu répondre étaient : Combien de temps la réaction d'oxydation du Fe^{3+} induite par l' H_2O_2 reste effective dans l'échantillon ? Est-ce que cette durée est suffisante pour nos préconcentrations ?

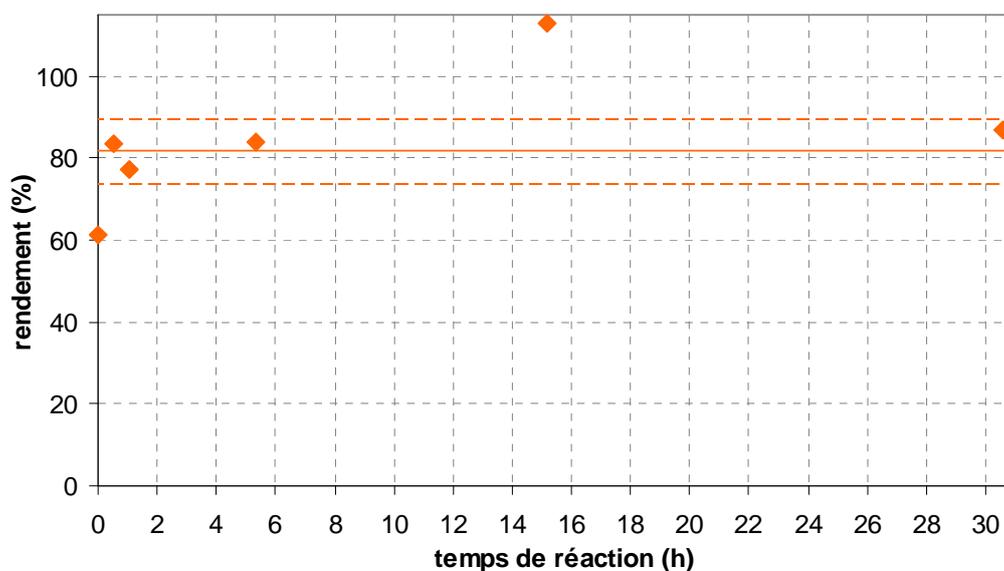


Figure 3.2 : Effet de la durée d'incubation de l' H_2O_2 avec l'échantillon (de 250ml d'eau de mer) sur le rendement de préconcentration. Tests réalisés sur colonne 6 avec 250ml d'eau de mer. Le rendement moyen de la colonne 6 est de 82% (droite en trait plein) +/- 8% (droite en tirets).

Pour y répondre nous avons fait 6 préconcentrations de 250ml d'eau de mer sur la colonne 6 (le flux étant généré par la pompe, la préconcentration dure 30min). Dans ces tests nous avons fait varier la durée d'incubation de l' H_2O_2 avant préconcentration, i.e., le temps entre l'ajout de l' H_2O_2 dans l'échantillon et le début de la préconcentration. Les rendements obtenus sont représentés à la figure 3.2. Les périodes d'incubations se sont déroulées entièrement pendant les heures de jours, sauf les tests de 12h et de 31h qui ne présentent respectivement que les 3 et 9 dernières heures exposées à la lumière. Le témoin figurant à t=0 correspond à la préconcentration sans ajout d' H_2O_2 . Le rendement de la colonne 6 a montré précédemment une valeur de 82 \pm 8% (2σ , n=2), valeur représentée par les droites horizontales. On observe bien une augmentation du rendement entre le test sans H_2O_2 et le test à t=30 min, mais aucune diminution n'est observée avec une augmentation du temps d'incubation.

Ainsi, au cours d'une incubation allant jusqu'à 31h, le Fe^{3+} ne semble pas être réduit malgré la décomposition probable de H_2O_2 dans l'échantillon. Une autre manière de s'affranchir du problème de photoréduction du Fe^{2+} est de procéder à la préconcentration de l'échantillon à l'abri de la lumière (chambre noire ou la nuit) après avoir ajouté de H_2O_2 .

Une préconcentration de 10L a été réalisée à pH 2.3 sur colonne 9 pour observer un éventuel effet de la recomplexation du Fe à ce pH. Des tests de Lohan et al. (2005) ont montré que des complexes organiques de fer ne sont pas retenus par la résine NTA. A pH supérieur à 1.8, il est probable que le fer complexe à nouveau avec des ligands organiques. Notre test a montré un rendement de 100%, mettant en évidence soit i) qu'il n'y a pas eu de recomplexation, soit ii) que les complexes formés ont été capturés par la résine. **Pour cet échantillon, augmenter le pH jusqu'à 2.30 n'était donc pas critique.**

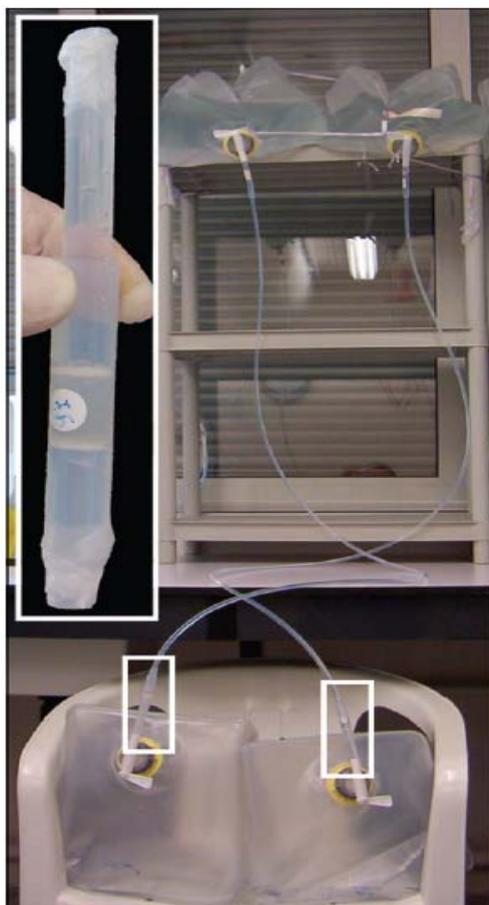


Figure 3.3 : Photo de la préconcentration par gravité sur colonne NTA. Les échantillons sont surélevés à ~130cm au dessus de la colonne NTA (encadrée en blanc). Un circuit FEP relie le robinet du cubi, dans lequel est contenu l'échantillon, à la colonne NTA. La matrice qui sort de la colonne NTA pendant le chargement va dans des cubis prévus à cet effet. Le système est clos.

1.1.3 Etape d'élution

Une fois la totalité de l'échantillon chargée sur la colonne NTA, on déconnecte celle-ci du circuit de préconcentration pour la connecter au circuit d'élution. Le dispositif final utilisé pour l'élution, représenté à la figure 3.4, est composé : i) des réserves d'eau mQ et d' HNO_3 1.5M dans des bouteilles 250ml en FDPE (ou HDPE fluoré) dont le bouchon est percé pour permettre le passage d'une tige en téflon, ii) de 2 vannes en polycarbonate à 3 entrées, disposées en série, et prolongées du

tuyau téflon en direction de la pompe, iii) d'un tuyau color codé sur lequel s'installe une pompe péristaltique, iv) d'un tuyau téflon équipé d'un embout téflon permettant la connexion avec la colonne NTA, et enfin v) d'une « cloche » en polycarbonate dans laquelle vient s'emboîter la colonne et sous laquelle on dispose le bécher qui récupérera l'éluat du fer (cf. figure 3.4). Tout ce système a finalement été installé sous la hotte à flux laminaire.

Au cours de la phase d'éluat, la colonne est rincée à l'eau mQ puis lessivée avec du HNO_3 1.5M. La phase de rinçage a pour but principal d'éliminer les éléments majeurs de l'eau de mer restés en phase soluble dans l'enceinte de la colonne (non capturés par la résine). La phase de HNO_3 1.5M libère le fer, notamment, qui a été capturé par la résine.

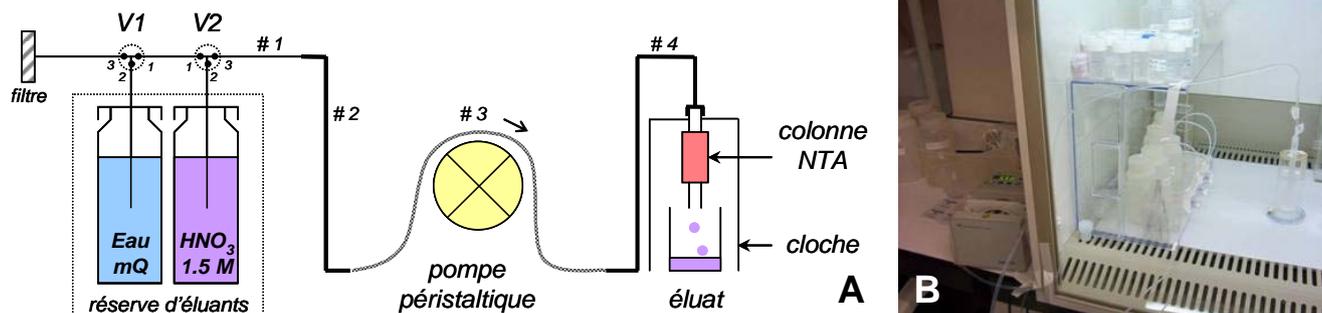


Figure 3.4 : A) Schéma du dispositif d'éluat sur lequel est placée la colonne NTA après chargement d'un échantillon en A. De gauche à droite (sens de l'écoulement) : les éluants, reliés à l'aide du tube #1 à des vannes (V1 et V2) à 3 entrées, le tube #2, le tube #3 et la pompe, le tube #4 et la cloche à laquelle est accrochée la colonne NTA après chargement d'un échantillon, et le bécher dans lequel on récupère l'éluat avec l'échantillon. Les tubes #1, 2 et 4 sont en téflon, le tube #3 est en plastique (color-codé Tygon®). B) Photo du dispositif d'éluat.

Pour connaître la quantité d' HNO_3 1.5M nécessaire pour libérer la totalité du fer capturé par nos colonnes, nous avons récupéré des fractions successives d' HNO_3 1.5M en sortie de colonne après préconcentration. Pour les colonnes 6, 7 et 8, nous avons récupéré d'abord 5ml, puis les 5ml suivants, puis les 10ml suivants, puis les 10ml suivants. Pour les colonnes 9 et 10, nous avons récupéré les 10 premiers ml, puis les 10 suivants, puis les 10 suivants. La quantité de fer éluee par fraction par rapport à la quantité totale éluee par la colonne est représentée à la figure 3.5. **Pour ces 5 types de colonnes, tout le fer est libéré dans les 10 premiers ml d' HNO_3 1.5M passé sur colonne.**

Des tests multi-élémentaires de cette fraction d'éluat du fer ont montré la présence en quantité non négligeable des éléments majeurs de l'eau de mer (Na, Ca, Mg ; similaires à ceux présentés en 1.1.4). Nous avons donc renforcé cette phase de rinçage, en passant de 5ml initialement à 30ml d'eau mQ. Des tests réalisés dans les 30ml d'eau mQ sortis de la colonne, après une préconcentration, ont montré qu'un tel rinçage ne décrochait pas de fer (table 3.4). **L'un des tests de préconcentration d'une solution multi-élémentaire (test A) a permis de vérifier que ce rinçage libérait en effet du Mg et Na en quantités significatives. Nous avons donc adopté un volume de 30ml d'eau mQ pour le rinçage.**

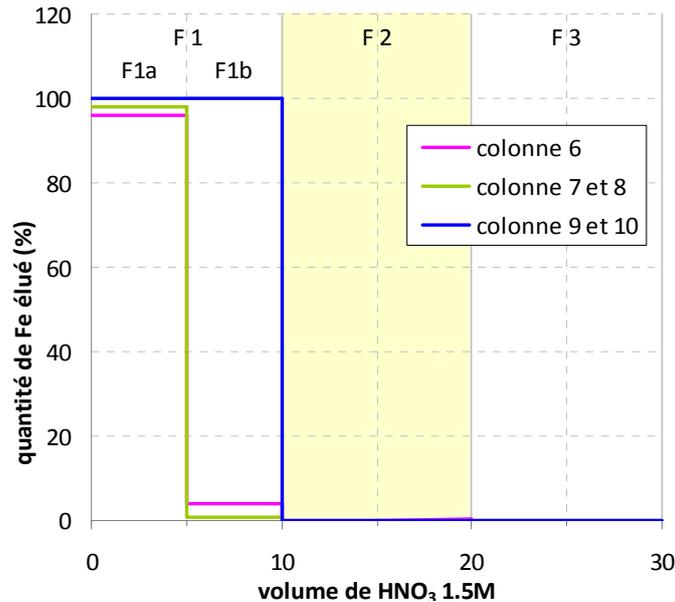


Figure 3.5 : Courbe d'élué du Fe en HNO₃ 1.5M pour différentes colonnes NTA. Les fractions F1a et F1b ont été regroupées pour les colonnes 9 et 10.

Les problèmes de blancs n'ont pas encore été vraiment abordés dans les sections précédentes. Les blancs de préconcentration ayant réclamés une attention particulière pour parvenir à les réduire, une section entière leur est dédiée (cf. section 1.3).

1.1.4 Diminution des capacités de la colonne et encrassage

Nous nous sommes interrogés sur la possibilité de réutiliser la même résine NTA pour plusieurs préconcentrations. Des premiers tests de préconcentrations de 10L d'eau de mer sur colonne NTA ont montré les limites de la résine.

Un test de débit a montré qu'une résine stockée en HNO₃ 1.5M toute une nuit était complètement colmatée, le débit maximum atteint avec la pompe s'élevant à 0.6ml/min. Dès lors, nous avons systématiquement adopté un stockage de la résine en eau mQ et limité le temps de contact de la résine avec le HNO₃ au strict minimum (soit une exposition maximum de 30 minutes pendant le premier lavage, cf. section 1.3.3).

Un test de préconcentration de 10L d'eau de mer sur colonne 9 a montré un rendement de 16%. Parmi toutes les causes possibles d'une telle diminution de rendement, la seule envisageable (la solution d'H₂O₂ utilisée venait d'être refaite, la résine n'avait pas été en contact avec l'HNO₃ 1.5M plus de 30 minutes, etc.), nous avons retenu celle du volume d'eau de mer cumulé. En effet, la colonne utilisée pour ce test avait déjà servi à préconcentrer 60L d'eau de mer. En comparaison, la colonne 5 a été utilisée plus d'une dizaine de fois pour des préconcentrations de 500ml d'eau de mer minimum et a toujours montré un rendement de 100%. Ainsi l'altération de la résine ne serait pas liée au nombre de préconcentrations réalisées (ou nombre de lavages à l'HNO₃ 1.5M, phase potentiellement la plus dangereuse pour la résine). Nous avons alors considéré un encrassage de la résine par des particules ou colloïdes réfractaires (non solubilisés par l'acidification) ou autres molécules présentes naturellement dans l'eau de mer. Cette hypothèse est en accord avec la coloration observée sur toutes les colonnes NTA utilisées : il s'agit d'une coloration brun-jaune de la résine plus prononcée à l'entrée de la colonne qu'à la sortie et particulièrement sur la colonne 9 ayant préconcentré 60L. L'altération des propriétés de la résine pourrait être liée à une durée d'exposition au pH=1.75. **Dès lors on considère**

que la colonne NTA type 9 n'est plus utilisable après avoir préconcentré 60L cumulés d'eau de mer, et qu'elle ne capture plus aussi efficacement le fer dans une eau de mer à pH= 1,75. Nous avons alors procédé à deux préconcentrations de 10L d'eau de mer successives sur la colonne 9 dont la résine avait été renouvelée. La première et la seconde préconcentration ont montré des rendements respectifs de 89 et 91%. **On considère alors qu'une colonne 9 peut être utilisée pour la préconcentration de 20L cumulés d'eau de mer.**

Table 3.4 : Quantités relatives d'éléments récupérées dans les différentes fractions (dans la matrice, dans les fractions de rinçage, d'éluion et de lavage) à partir de la préconcentration d'un standard multi-élémentaire sur colonnes 9. Quand les quantités récupérées sont inférieures à 10%, les éléments ne sont pas reportés. La dernière colonne indique les éléments accumulés dans la colonne, i.e., pour lesquels on a récupéré au total moins de 50% de ce qui avait été chargé. Le test A a été effectué avec une résine neuve alors que le test B a été effectué avec une résine ayant préconcentré 10L d'eau de mer auparavant. Voir le texte pour plus d'explications.

	Matrice	Rinçage		éluion du fer	lavage	Accumulés (total <50%)
A 1	< 10% de tous les éléments	30ml HCl 0,017M	10ml HNO ₃ 0,017M	excès Ge, 90% Ti, 95% Fe, 80% Cu, 75% Ga, 65% B	excès Ge, 20% Ga	Li, P, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Yb, Hf, Ta, W, Re, Tl, Pb, Bi, Th, U
		60% B, 50% Na, 35% Mg, 15% Si	< 10% de tous les éléments			
A 2	< 10% de tous les éléments	10ml eau mQ	20ml eau mQ	excès de Na, Mg, Ge, Mo 100% Fe, 95% Ti et Bi, 90% Sc et Cu, 85% Ga, 50% Tl, 35% B et In, 30% Zn		Zr, Nb, In, Hf, Sn, Ta, Re, Th
		10% Mg, 30% Na, 15% Si, 10% B, 10% Zn	90% Mg, 40% Na, 100% Al, 35% Si, 20% Ca, 15% Sr, 15% Ba, 65% B			
B	excès de B, Na, Mg, K, Ca, Sr 80-100% de liste (1) 55% Mo, 35% Tl	30ml eau mQ 20% Na, 15% Si				

(1) Li, Al, Si, P, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ge, Se, Rb, Y, Rh, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W, Pb, U.

Pour vérifier l'hypothèse d'un encrassement de la résine au cours des préconcentrations, nous avons préconcentré une solution standard multi-élémentaire pour identifier les éventuels éléments s'accumulant dans la colonne. La solution standard chargée présentait de l'ordre de 0.1ppb de fer et moins de 5ppb d'éléments majeurs de l'eau de mer (Na < 0.1ppb). Les fractions récupérées correspondent : à la fraction de matrice qui sort de la colonne lors du chargement de l'échantillon, à la fraction de rinçage (30ml d'eau mQ pour le test A2 et B et 30ml d'HCl 0.017M suivi de 10ml d'HNO₃ 0.017M pour le test A1), à la fraction d'éluion du fer (10ml d'HNO₃ 1.5M) et à la fraction de lavage (10ml d'HNO₃ 1.5M supplémentaires). Les rendements obtenus sont regroupés dans la table 3.4. Le test A a été réalisé sur une colonne 9 dont la résine était neuve alors que les tests B (moyenne de deux tests dupliqués) ont été réalisés sur une colonne qui avait déjà préconcentré 10L d'eau de mer.

Les résultats entre les tests A et B sont peu reproductibles. Les contrastes majeurs entre test A et B sont : en A presque rien ne sort dans la matrice pendant la phase de chargement et un grand nombre d'éléments s'accumulent dans la colonne tandis qu'en B, la tendance est opposée (la plupart des éléments sortent avec la matrice et très peu d'éléments s'accumulent dans la colonne). **Par conséquent nous considérerons que la colonne ne se comporte pas de la même manière suivant qu'elle a déjà préconcentré de l'eau de mer ou pas.**

En revanche, les tests s'accordent pour montrer que le fer ne se décroche pas pendant le rinçage (quelque soit la solution utilisée par les différents tests). Bien que les fractions de rinçage en eau mQ présentent des résultats très différents, il semblerait que l'eau mQ soit la solution de lavage la plus efficace. En effet, pour les tests A, alors que 30ml d'HCl 0.017M suivi de 10ml l'HNO₃ 0.017M ne décrochent que très peu d'éléments, 30 ml d'eau mQ permettent de lessiver des quantités significatives de Mg, Na et Si notamment, éléments qui correspondent aux éléments majeurs de l'eau de mer et qui seront en quantités considérables dans un échantillon d'eau de mer. Notons aussi que les 20 derniers ml de ce rinçage en eau mQ ont leur importance. **Nous avons alors intégré cette phase de rinçage de 30ml de mQ à nos protocoles de préconcentration.** A noter qu'un volume supérieur pourrait être envisageable.

Concernant la phase de lavage (réalisée uniquement pour les tests A, avec 10ml d'HNO₃ 1.5M supplémentaires après l'élution du fer), très peu d'éléments sont élués dans cette fraction. Il ne sera donc pas nécessaire de la prolonger. Une fraction de lavage supplémentaire, qui n'est pas montrée à la table 3.4, a été effectuée pour l'un des tests B. Il s'agit d'un lavage avec 20ml de NaOH 0.5M (comme suggéré par les protocoles de régénération Qiagen®). Ce lavage n'a rien décroché.

Nous avons aussi mis en évidence un relargage significatif de la résine de certains éléments au cours du test B (tels que Na, Mg, B, K, Ca et Sr, notés en excès dans la table 3.4). La résine aurait donc accumulé ces éléments au cours de la préconcentration d'eau de mer qui a précédé ce test (malgré le lavage en fin de procédure). Dans le cas où l'on souhaiterait réutiliser un grand nombre de fois la colonne NTA, il faudra poursuivre ces expériences (en utilisant une matrice salée) afin de mettre en évidence comment lessiver les espèces qui s'accumulent dans la colonne.

Ces tests étant peu reproductibles, nous avons effectué directement la mesure multi-élémentaire de la fraction d'élution de fer lors d'un test de préconcentration d'eau de mer pour connaître les éléments qui sortent en même temps que le fer (cf. section 1.1.5).

1.1.5 Composition de l'éluat en sortie de colonne 9

Pour connaître les éléments sortant en même temps que le fer de la colonne 9, nous avons réalisé les analyses multi-élémentaires des 10 premiers ml sortant de la colonne pendant l'élution. La table 3.5 présente la moyenne de 2 éluats obtenus par préconcentration de 10L d'eau de mer (provenant de Dyfamed à 5nM de fer). **L'éluat est composé à 93% de Mg, Na et Ca (sans compter le fer). La masse de Na est divisé par 5.10⁶ par rapport à la masse de Na soluble dans 10L d'eau de mer.**

Pour mémoire, on envisage de manipuler des échantillons ne contenant pas plus de 30ng de fer. Tout élément qui présente une quantité comparable à celle du Fe, dans la solution pour la mesure au MC-ICPMS, est à éliminer. Par conséquent ces résultats montrent qu'une phase supplémentaire de purification est absolument nécessaire.

Table 3.5 : *Eléments mesurés dans la fraction d'éluat du Fe (10ml d'HNO₃ 1.5M) après préconcentration sur colonne 9 NTA de 10L d'eau de mer*

	masse dans l'éluat NTA		masse dans 10L d'eau de mer
	(ng)	(% du total)	(ng)
Mg	24 187	39	12 900 000 000
Na	22 582	36	108 000 000 000
Ca	11 411	18	4 110 000 000
V	1 754	2,8	19 000
Mo	1 443	2,3	100 000
K	838	1,3	3 920 000 000
Sr	197	0,3	81 000 000
Ti	74	0,12	10 000
Cu	65	0,10	9 000
Sn	53	0,09	8 100
Ga	49	0,08	300
Si	15	0,02	29 000 000
Al	10	0,02	10 000
TOTAL	62 673	100	

1.2 Développement de l'étape de purification sur résine échangeuse d'ions

Cette étape a pour but de débarrasser l'échantillon, préconcentré sous forme d'éluat NTA, de tous les éléments qui pourraient être gênants lors de la mesure au MC-ICPMS, et particulièrement le Ni et Cr (les interférents), de manière à obtenir une solution de fer quasiment pure.

Nous sommes partis du protocole de Poitrasson et al. (2004), utilisé pour séparer le fer dans des échantillons de roches contenant des quantités de fer de l'ordre du mg. Ce protocole nécessite 0,5ml de résine AG1X4 (200-400 mesh) contenue dans une colonne en téflon thermo-rétractable de ~5mm de diamètre. Ce protocole, détaillé à la table 3.6, consiste à déposer l'échantillon en HCl 6M, et à éluer le fer dans 2ml d'HCl 0,05M.

Table 3.6 : *Protocole de séparation du fer sur colonne AG1X4, 0.5ml de résine, 200-400 mesh, de Poitrasson et al. (2004).*

Conditionnement	1ml HCl 6M
Chargement de l'échantillon	0,5ml HCl 6M
Elution de la matrice	3ml HCl 6M
Elution du fer	2ml HCl 0,05M
Lavage 1	3ml HCl 0,05M
Lavage 2	3ml HCl 6M

La table 3.7 montre les rendements de 3 séparations suivant le protocole de la table 3.6. Pour ces tests on a chargé une quantité de 150ng de fer avec i) une solution de fer pur pour le test 1, et ii) une solution de standard multi-élémentaire pour les tests 2, 3 et 4. L'échantillon est évaporé puis repris en HCl 6M (0,5ml) pour le chargement de manière à convertir le fer sous la forme $(\text{FeCl}_4)^-$. Deux fractions susceptibles de libérer le fer ont été récupérées : la fraction F1 qui est la fraction d'élution du fer (2ml d'HCl 0,05M, cf. table 3.6) et la fraction F2 qui est la première fraction de lavage (3ml supplémentaires d'HCl 0,05M). Dans la fraction F1 (2ml d'HCl 0,05M) on ne retrouve que ~70%, au plus, des 150ng chargés alors qu'on en attendait 100%. La somme des 5ml d'HCl 0,05M n'a libéré que 80% maximum de fer. **Ces 4 séparations montrent que pour une quantité de fer de l'ordre de 150ng, le protocole détaillé à la table 3.6 n'est pas reproductible, ni adapté puisqu'on n'arrive pas à récupérer les 100% du fer chargé.**

Nous avons alors testé une élution du fer avec d'autres éluants : HCl 0.01, 0.1M et HNO₃ 7M. Les rendements de fer correspondants sont présentés à la table 3.7. Les rendements multi-élémentaires correspondants à ces séparations sont montrés en Annexe 5 (à la table A.5) et à la table 3.8 pour la séparation utilisant du HNO₃ 7M. La table 3.8, notamment, montre que le Ni et le Cr, les deux éléments qui créent des interférences isobariques à la mesure au MC-ICPMS, sont tous les deux éliminés quantitativement au moment du chargement de l'échantillon et de l'élution de la matrice (en HCl 6M). Il en est de même pour la plupart des éléments majeurs de l'eau de mer (Na, Mg et Ca notamment) et d'un grand nombre d'autres éléments. **L'utilisation de l'HCl 6M pour le chargement et l'élution de la matrice est donc d'une grande efficacité.**

Table 3.7 : Rendements du fer obtenus lors de différentes séparations sur AGIX4 (basées sur le protocole table 3.6). On a fait varier l'acide utilisé pour éluer le fer. F1 et F2 correspondent respectivement aux fractions d'élution du fer (dans 2ml de l'acide indiqué) et de lavage 1 (avec 3ml de l'acide indiqué). On a chargé une solution de fer pure pour le test 1, et une solution de standard multi-élémentaire pour les tests 2, 3 et 4. Dans chacun des tests, la quantité de fer chargée était de 150ng.

acide utilisé pour l'élution du fer	N° test	F1 (2ml d'acide)	F2 (3ml d'acide)	total
HCl 0,05M	1	59%	21%	80%
	2	19%	35%	54%
	3	25%	1%	26%
	4	70%	3%	73%
HCl 0,1M	1	66%	5%	71%
	2	31%	28%	59%
HCl 0,01M	1	47%	5%	52%
	2	21%	35%	56%
HNO ₃ 7M	1	93%	0%	93%
	2	96%	0%	96%
	3	100%	0%	100%
	4	100%	0%	100%

De la même manière que pour l'HCl 0.05M, l'HCl 0.1M et 0.01M ne permettent ni une élution reproductible, ni une élution quantitative du fer. Seule l'élution utilisant du HNO₃ 7M permet de récupérer le fer de manière quantitative. Au cours de cette séparation, on a ajouté une étape : on met 0,5ml d'eau mQ avant l'HNO₃ 7M. L'inconvénient de cette élution cependant est qu'un grand nombre d'éléments sont élués en même temps que le fer avec l'HNO₃ 7M. La table 3.8 montre que près de 100% du Zn, du Ga, du Mo, du Cd, du Re, du W sortent en même temps que le fer. Le Mo est particulièrement gênant puisqu'il est en quantité importante dans un éluat NTA d'eau de mer (cf. table 3.5). Le Zn est aussi à éliminer puisqu'il perturbe particulièrement la mesure du fer au MC-ICPMS (Poitrasson, communication personnelle). Dans les tests suivants, on cherche à séparer le Fe, du Zn et du Mo.

Table 3.8 : Rendements multi-élémentaires moyennés obtenus au cours de 2 séparations utilisant l'HNO₃ 7M. Les étapes successives de la séparation figurent en têtes de colonne. Les éléments en rouges sont les interférents du Fer.

	HCl 6M 3.5ml	eau mQ 0.5ml	HNO ₃ 7M 2ml	HNO ₃ 7M 3ml	HCl 6M 3ml	total
Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr , Mn, Co, Ni , Cu, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Rh, Ag, Cs, Ba, REE, Ta, Pb, Th	~100%	-	-	-	-	~100%
Fe	-	-	100%	-	-	100%
Zn	1%	-	99%	-	-	100%
Ga	1%	-	105%	-	-	106%
Nb	2%	-	6%	6%	8%	22%
Mo	-	-	105%	-	-	105%
Cd	-	-	102%	-	-	102%
Sn	1%	-	100%	-	-	101%
In	56%	30%	13%	-	-	99%
Re	-	-	96%	-	-	96%
W	-	-	96%	-	-	96%
Tl	-	-	5%	8%	2%	14%
Bi	7%	-	1%	98%	7%	113%
U	-	-	84%	22%	-	106%

Nous avons alors testé l'élution du fer en HCl 2M. Cette étape a permis de séparer le Fe du Zn (cf. Annexe 5). Cependant le pic d'élution du Mo semble encore trop proche de celui du Fer (cf. Annexe 5). Pour séparer le Fe du Mo, on ajoute 0,001% d'H₂O₂ dans les acides (jusqu'à l'élution du fer), le Mo est alors oxydé sous la forme Mo(IV) qui est retenu en HCl 2M dans la colonne pendant que le fer est élué. Finalement un test avec du HCl 1M + 0.001% d'H₂O₂ a montré que le fer sort plus vite en HCl 1M qu'en HCl 2M (Annexe 5). La table 3.9 résume les rendements multi-élémentaires mesurés au cours de 6 séparations utilisant le protocole reporté à la table 3.10. **Ainsi 3ml d'HCl 1M+0.001% d'H₂O₂ suffisent pour éluer les 100% du fer.** On a ajouté une phase d'HF pour éviter que certains éléments tels que le Tl ne s'accumulent de manière trop importante dans la colonne et modifient éventuellement son comportement au cours des utilisations. Une molarité un peu plus forte de l'HF pourrait permettre d'éliminer totalement le Tl mais nous semble inutile étant donnée les faibles concentrations du Tl dans l'eau de mer.

Table 3.9 : Rendements multi-élémentaires obtenus au cours de 6 séparations moyennées. Les étapes successives sont définies en têtes de colonne.

	<i>HCl 6M + H₂O₂ 3.5ml</i>	<i>HCl 1M + H₂O₂ 3ml</i>	<i>HF 0.1M 3ml</i>	<i>HCl 6M 7ml</i>	<i>HNO₃ 7M 7ml</i>	<i>Total</i>
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%

Table 3.10 : Notre protocole final pour la séparation de fer sur AGIX4.

Conditionnement	1ml HCl 6M + H ₂ O ₂
Chargement de l'échantillon	0,5ml HCl 6M + H ₂ O ₂
Elution de la matrice	3ml HCl 6M + H ₂ O ₂
Elution du fer	3ml HCl 1M + H ₂ O ₂
Lavage 1	3ml HF 0.1M
Lavage 2	7ml HNO ₃ 7M
Lavage 3	3ml HCl 6M + H ₂ O ₂

Deux éluats issus de la préconcentration de 10L d'eau de mer (eau de Dyfamed, à 5nM) sur colonne 9 ont été purifiés avec notre protocole et analysés pour connaître les éléments composant la solution finale (table 3.11). **Cette matrice est essentiellement composée de Ca (100ng), de Ga et de Sb.** Dans une eau à 5nM comme les tests réalisés, le contenu en fer est de 2800ng soit plus de 10 fois le total de la matrice. Pour une eau de mer à 0,05nM de fer, les 30ng de fer ne représentent que 13% de la matrice totale. Les effets de matrices au MC-ICPMS sont encore mal compris, et on ne sait pas exactement quel niveau de pureté est suffisant. C'est le test de validation qui nous indiquera que ce niveau de pureté est suffisant (cf. section 2).

Table 3.11 : Composition de la fraction contenant le fer après la préconcentration de 10L d'eau de mer (à 5nM de Fe) sur colonne 9 NTA et la séparation sur colonne AGIX4 avec le protocole présenté à la table 3.10. Ces quantités correspondent aux moyennes de deux procédures.

	Quantité (ng)
Ca	100
Ga	37
Sb	40
U	7
B	3
Mg	4
Zn	1.8
Ni	0.4
Sr	0.2
Total matrice	193

Des blancs de purification ont été réalisés en chargeant 0,5ml d'HCl 6M au lieu de l'échantillon. Ils s'élèvent à $0,8 \pm 0,8$ ng de fer (2σ , $n=7$). Pour obtenir un tel blanc, la résine est lavée selon le protocole suivant : on met i) 7ml d'HCl 6M +0,001% d'H₂O₂ puis ii) 5ml d'HF 0,1M puis iii) 7ml d'HNO₃ 7M et on répète ces trois étapes une nouvelle fois. Ce lavage peut être effectué la veille et la séparation le lendemain, la résine n'est pas endommagée par une nuit en acide fort. Il est cependant préférable de rincer la résine avec de l'HCl 0,01M pour un stockage de plus d'une nuit. Pour un plus long stockage, la résine ne doit pas être laissée à sec même si elle a été rincée avec de l'HCl 0,01M.

Si le blanc de purification a été facile à réduire, il n'en a pas été de même pour le blanc de préconcentration qui nous a amenés à multiplier tout types de tests pour mettre en évidence d'où venait la contamination en fer.

1.3 Traçage de la contamination de fer et diminution du blanc de préconcentration

Dans cette section, les résultats d'une multitude de blancs vont être présentés. Comme c'est au niveau de la préconcentration qu'il a été le plus difficile de les réduire, une grande partie des résultats qui suivent se rapportent à cette étape. Néanmoins des blancs beaucoup plus généraux, tels que les blancs de réactifs, les blancs de bidons ou les blancs d'évaporation, sont aussi étudiés dans cette section.

Nous avons commencé par réaliser des blancs de préconcentration. Ces blancs sont réalisés de la manière suivante. Dans un bidon, on acidifie 300ml d'eau mQ avec de l'HCl afin d'obtenir un pH=1.75. On ajoute 10ml d'H₂O₂ (comme pour un échantillon de 10L) et 30 minutes après on préconcentre ces 300ml de solutions sur la colonne NTA. On procède à l'élution comme pour un échantillon. Ces blancs de préconcentration avec les différentes colonnes sont reportés à la table 3.3. Les quantités de fer sont très hétérogènes. Ces blancs n'ont pas tous été réalisés au même stade du développement de la procédure et n'ont pas tous bénéficiés des mêmes précautions. Ces blancs pour la plupart ne sont donc pas comparables. Il n'y a véritablement que les blancs de colonne 9 qui ont réellement été travaillés (c'est la colonne 9 qui a été élue pour le protocole définitif de préconcentration). On a ainsi réussi à passer d'un blanc de 30ng à 1.7ng ponctuellement.

Pour réduire le blanc de préconcentration, certaines mesures évidentes ont d'abord été prises (utilisation de réactifs ultra-propres, manipulation sous la hotte à flux laminaire, etc.). Le blanc étant toujours trop élevé et afin de mettre en évidence d'où venait la contamination, nous avons étendu notre enquête à toutes sortes de blancs sans rapport direct avec la préconcentration qui seront présentés à la section 1.3.

1.3.1 Modifications de la ligne de préconcentration

Plusieurs dispositions ont été prises de manière à diminuer les risques de contamination au cours de la préconcentration.

D'abord on a **clos le système de préconcentration** (figure 3.3). En amont de la colonne, lors du chargement, le système est fermé quand l'échantillon est dans un cubi souple (le cubi est équipé d'un robinet connecté au circuit de préconcentration, lui-même connecté à la colonne) et semi-fermé quand l'échantillon est dans un bidon rigide (le circuit de préconcentration est relié à une tige téflon qui plonge dans le bidon ouvert ; le bidon étant à l'air libre de la salle blanche, on recouvre l'ouverture d'un film plastique). En aval de la colonne on connecte un cubi (avec raccord téflon et robinet) qui récupérera la matrice traversant la colonne lors du chargement.

On a ensuite **scellé le circuit d'éluat** en mettant en place un système de vannes connectées aux réserves d'éluants (remplaçant une tige téflon déplacée par le manipulateur) et on a transféré les extrémités du circuit sous la hotte à flux laminaire. On a mis en place une cloche qui vient protéger le bécher dans lequel est récupéré l'éluat de colonne NTA.

L'ensemble des **tuyaux en plastique a été remplacé par des tuyaux en téflon** (PFA ou FEP) : le circuit de préconcentration et la majeure partie du circuit d'éluat (ce dernier fonctionnant toujours avec une pompe, on a conservé l'emploi d'un tuyau color-codé PVC).

Avant de connecter 2 tuyaux téflon par emboîtement, on a instauré un rinçage systématique des embouts avec de l' HNO_3 1.5M 1Q et de l'eau mQ.

1.3.2 Blancs de réactifs

Les blancs des réactifs, qui sont utilisés dans la chaîne de traitement typique d'un échantillon, sont représentés à la table 3.12. L'acidification n'est pas englobée dans le blanc de préconcentration et doit donc être évalué indépendamment (à ajouter au blanc de préconcentration, de purification et de filtration pour déduire le blanc de procédure totale). **Compte tenu des acides dont nous disposons, la contribution de l'acidification peut être aussi faible que 0.17ng de fer pour 10L.** La contribution des réactifs au blanc de préconcentration est relativement faible (à l'exception du blanc d'eau mQ).

Table 3.12 : Blancs de réactifs et leur contribution en fer dans le blanc de préconcentration.

Solutions mères	concentration en fer (ppt)	Volume utilisé	contribution en Fe (ng)
HCl ~9M (2Q)	3	0,75ml	0,002
HNO₃ 15M (2Q)	108	10ml HNO ₃ 1,5M	0,108
H₂O₂ 10M Suprapur	111	10ml H ₂ O ₂ 10mM	0,001
NH₄OH Suprapur	540	2 gouttes	0,027
eau mQ	8,7	340ml	2,610

Les réactifs utilisés dans un blanc de préconcentration sont, pour le chargement : 750µl environ d'HCl ~9M, 300ml d'eau mQ, 10ml d'H₂O₂ 10mM, et pour l'éluion : 40ml d'eau mQ (10ml + 30ml de rinçage avant et après chargement), 10ml d'HNO₃ 1.5M. Leur blanc correspondant est reporté à la table 3.12. **Tous ces réactifs, excepté l'eau mQ, ont une contribution inférieure ou égale à 0.1ng, ce qui est peu devant le blanc de préconcentration obtenu.**

Contrairement aux autres solutions dont le blanc est étroitement surveillé, **l'eau mQ, dont le blanc est mesuré 2 fois par an, aurait une concentration en fer variable (de 2 à 150ppt) et apporterait de 0.5 à 50ng de fer dans le blanc de préconcentration.** Non seulement elle seule la contribution de l'eau mQ pourrait justifier de la totalité du blanc de préconcentration observé, mais en plus la variabilité de ce blanc nous gêne pour évaluer la contribution des autres blancs, qui sont toujours réalisés à partir d'eau mQ acidifiée. A la période à laquelle ont été réalisés ces travaux, le blanc d'eau mQ a été estimé à 9ppt en moyenne (à partir des différents témoins réalisés), et correspondait à une contribution moyenne de 2.4ng dans le blanc de préconcentration. Notons que dans un échantillon la contribution d'eau mQ est moindre que dans le blanc puisque le volume utilisé est seulement de 40ml (soit une contribution de 0.6ng).

1.3.3 Blancs de colonnes NTA et d'éluion, lavage de la colonne

Nous avons vu que 100% de la quantité de fer retenue sur la colonne NTA était éluée avec 10ml d'HNO₃ 1.5M passés sur colonne 9 à ~10ml/min (figure 3.5). Si la quantité de fer chargée sur la colonne est importante (3µg suffisent), on voit qu'en lavant la même colonne avec 10ml d'HNO₃ 1.5M supplémentaire, on décroche une quantité de fer non négligeable (table 3.13). Un lavage de 10ml d'HNO₃ 1.5M suivant une éluion ne constitue donc pas un lavage suffisant pour nettoyer nos colonnes du fer. Nous avons donc cherché à déterminer un protocole de lavage efficace pour atteindre un niveau de propreté suffisant à partir d'une colonne sale. Les différents protocoles de lavage testés sont présentés à la table 3.14.

Table 3.13 : Eluion du fer sur colonne 9 NTA avec l'ajout de 20ml d'HNO₃ 1.5M à ~10ml/min. On avait chargé près de 3µg de fer sur la colonne.

	fer élué (ng)		%
	test 1	test 2	
10 premiers ml d'HNO ₃ 1,5M	2877	2998	100
10 seconds ml d'HNO ₃ 1,5M	5	9	0

Les protocoles 2 et 3 permettent de descendre à une quantité de 1ng de fer libérée par la colonne dans la dernière fraction de 10 ml d'HNO₃ 1.5M. Pour une première utilisation de la résine on a adopté le protocole 2. Pour la réutilisation de la colonne entre 2 préconcentrations, on procède comme suit. Après l'éluion du fer de l'échantillon, on lave systématiquement avec 10ml d'HNO₃ 1.5M supplémentaire (à ~10ml/min) avant de rincer à l'eau mQ pour le stockage puis, avant la préconcentration suivante, on lave à nouveau la colonne avec 20-30ml d'HNO₃ 1.5M (à ~10ml/min). **Ce qui fait un total de 30-40 ml d'HNO₃ 1.5M supplémentaires après éluion du fer dédiés au lavage de la colonne.**

Table 3.14 : Quantités de fer (en ng) obtenues avec différents protocoles de lavage de la colonne 9, à l'aide de 5 fractions de lavage successives et différents débits et à partir d'une colonne 9 contaminée. Les fractions en grisé n'ont pas été analysées.

protocole 1 (Q=10ml/min)			protocole 2 (Q=1,7ml/min)			protocole 3 (Q=10ml/min)		
1	10 ml eau mQ		1	10 ml HNO ₃ 1,5M	68,1	1	10 ml HNO ₃ 1,5M	
2	10 ml eau mQ	0,5	2	10 ml HNO ₃ 1,5M	5,8	2	10 ml HNO ₃ 1,5M	5,3
3	10 ml HNO ₃ 1,5M	46,4	3	10 ml HNO ₃ 1,5M	6,7	3	10 ml HNO ₃ 1,5M	2,5
4	10 ml HNO ₃ 1,5M	4,1	4	10 ml HNO ₃ 1,5M	0,8	4	10 ml HNO ₃ 1,5M	1,4
5	10 ml HNO ₃ 1,5M	4,5	5	10 ml HNO ₃ 1,5M	0,9	5	10 ml HNO ₃ 1,5M	1,1

Nous avons ensuite déterminé les contributions respectives de la colonne NTA, des éluants et du circuit d'éluion dans le blanc de préconcentration (table 3.15). Considérons la procédure suivante : juste avant la préconcentration, la colonne NTA est connectée au circuit d'éluion pour être lavée avec 20ml l'HNO₃ 1.5M, puis rincée avec 10ml d'eau mQ et conditionnée avec 5ml d'HCl 0.017M (par la suite le conditionnant n'a plus été utilisé). Elle est ensuite déconnectée du circuit d'éluion pour être connectée à l'échantillon via le circuit de préconcentration. Une fois le chargement de l'échantillon terminé, la colonne NTA est à nouveau connectée au circuit d'éluion et est alors rincée avec 30ml d'eau mQ. Puis on élue le fer avec 10ml d'HNO₃ 1.5M. Les blancs d'éluants A, B et C (table 3.15) ont été obtenus à partir des éluants récoltés à la sortie du circuit sans la présence de la colonne NTA. Ils permettent de s'assurer que chaque ramification du circuit d'éluion est propre. La mesure D, qui correspond au mélange des solutions A, B et C dans un même bécher, présente un blanc légèrement inférieur à la somme des blancs A, B et C. Cette différence est probablement due au fait que les tests individuels (A, B et C) englobent aussi la contribution de l'évaporation, du saviillex, contributions qui ne s'additionnent pas dans le test D. Le test E correspond à la récupération à la sortie du circuit d'éluion sans la colonne de l'ensemble des éluants de la procédure énoncée ci-dessus (à l'exception des premiers 20ml d'HNO₃ 1.5M dont le contenu en fer n'est pas retenu). Ce blanc s'élève à 1.7 ±0.8ng (2σ, n=2). Le test F est le même que le E avec ajout de la colonne au circuit et présente 2.4±0.4ng (2σ, n=2). **Par soustraction du blanc F au blanc E, on a la contribution des 1.2ml de résine NTA contenus dans la colonne 9, soit 0.7ng.**

Table 3.15 : Mesures des blancs d'éluants et de la colonne 9.

	quantité de Fe (ng)	2SD	n
blancs éluants seuls			
5ml de d'eau mQ (A)	0,501	1,109	2
5ml d'HCl 0,017M (B)	0,431	0,493	2
10ml d'HNO ₃ 1,5M (C)	0,266	0,025	2
mélange de A, B et C (D)	0,796	0,011	2
ensemble des éluants pour 1 préconcentration (E)	1,699	0,774	2
blancs éluants et colonne NTA			
ensemble des éluants E passés sur colonne 9 (F)	2,379	0,393	2
contribution NTA (F-E)	0,680		

1.3.4 Blancs de bidons

Pour mesurer la contribution du bidon dans le blanc de procédure, on procède à ce qu'on appelle des « blancs de bidons ». Pour cela, on utilise un bidon préalablement lavé dans lequel on met 300ml d'eau mQ acidifiée à pH=1.8. On laisse tremper quelques heures ou plus (de 4h à 3 semaines). Puis on verse le contenu du bidon dans un bécher de 300ml propre, on évapore la solution et on la reprend pour l'analyser à l'ICPMS. En parallèle, on a réalisé un témoin : on a mis la même solution directement dans un bécher 300ml et on l'a évaporée.

Table 3.16 : Différents protocoles de lavages utilisés pour laver les bidons de 2.5-20L (bidons destinés à contenir un échantillon d'eau de mer). Le RBS est un détergent alcalin, la solution de RBS 1% est à pH=11. TA correspond à la température ambiante. Si les bidons ne sont pas remplis à ras bord avec la solution de lavage, ils doivent tremper la durée indiquée, puis être retournés et tremper à nouveau la durée indiquée de manière à être à ce que toutes les parois aient été en contact suffisant avec la solution de lavage.

	protocole 1	protocole 2	protocole 3	protocole 4	protocole 5	protocole 6	protocole 7	protocole 8
rinçage	-	-	-	-	-	1 x eau Helix	1 x eau Helix	
Lavage 1	-	-	-	-	RBS 1%	RBS 1%	RBS 1%	RBS 1%
	-	-	-	-	24h à TA	1 semaine à TA ou 1 jour à 60°C	1 semaine à TA ou 1 jour à 60°C	immersion pendant 15min
rinçage	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ	6 x eau du robinet	6 x eau hélix ⁽¹⁾	6 x eau hélix ⁽¹⁾	5 x eau mQ
Lavage 2	HCl 0,5M brut	HCl 0,5M brut	HCl 0,5M 1Q	HCl 0,5M brut	HCl 0,5M brut	HCl 6M brut	HCl 3M brut	HCl 0,3M brut
	24h à TA	24h à TA	24h à TA	3 semaines à TA	24h à TA	1 semaine à TA ou 1 jour à 60°C	1 semaine à TA ou 1 jour à 60°C	3 semaines à TA
rinçage	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ	4 x eau mQ	4 x eau mQ	3 x eau mQ
Lavage 3	HCl 0,2M 1Q	HCl 0,5M 1Q	HCl 0,2M 1Q	HCl 0,3M 1Q	HCl 0,2M 1Q	HCl 0,4M 1Q	HCl 0,4M 1Q	HCl 0,3M 1Q
	24h à TA	24h à TA	24h à TA	3 semaines à TA	24h à TA	1 semaine à TA ou 1 jour à 60°C	1 semaine à TA ou 1 jour à 60°C	1 semaine à TA
rinçage	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ	3 x eau mQ
stockage	vide	vide	vide	vide	vide	1L d'eau mQ	1L d'eau mQ	un fond d'eau mQ

(1) l'eau helix correspond à de l'eau permutée obtenue sur le système hélix (qui est ensuite purifiée une deuxième fois sur le système mili-Q pour obtenir l'eau mQ).

Le blanc correspondant au témoin a donné une valeur de 2.6±4.6ng (2σ, n=4). Ce témoin présentant une variabilité importante, nous ne l'avons pas soustrait aux résultats de blancs de bidons présentés ci-après. L'origine du fer dans ce témoin a longtemps constitué pour nous une énigme, la

contribution des acides ayant été estimée négligeable. Ci-dessus nous avons déjà discuté de la possible implication du blanc d'eau mQ dans cette contamination. La contribution d'autres facteurs sera également évaluée.

Les premiers blancs de bidons donnant lieu à des blancs de fer importants, des protocoles de lavages plus forts ont été testés. Les protocoles sont détaillés à la table 3.16. Les blancs de bidons sont présentés à la table 3.17. Les quantités de fer obtenues semblent aléatoires, la variabilité avec le même protocole étant très importante. **Cependant on notera que les protocoles 6 et 7 qui utilisent un lavage à l'acide concentré (6M ou 3M) ne sont pas réellement plus efficaces qu'un protocole avec des acides plus dilués (0.5M maximum). De même que le protocole utilisant un lavage 1 avec de l'acide 1Q (protocole 3) plutôt que de l'acide brut (protocole 1) n'est pas nécessaire.** La phase supplémentaire de lavage au RBS pourrait améliorer le blanc, mais une statistique plus importante est nécessaire pour s'en assurer. De même pour s'assurer qu'une durée de lavage de l'ordre de la semaine est plus efficace que 24h.

Table 3.17 : Blancs de bidons préalablement lavés avec différents protocoles de lavage. Le témoin, englobant le blanc de réactif, de bécher et d'évaporation, est de $2.6 \pm 4.6 \text{ ng}$ (2σ , $n=4$) et n'a pas été soustrait. Ces blancs ont été réalisés dans des bidons souples de 20L LDPE sauf : (1) dans un bidon rigide 2.5L HDPE, (2) dans un bidon rigide 1 Gallon LDPE, et (3) dans un bidon rigide 10L HDPE.

	protocole 1	protocole 2	protocole 3	protocole 4	protocole 5	protocole 6	protocole 6 (sauf L3)	protocole 7 (sauf L3)	protocole 8
test 1	4,6	12,4 ⁽¹⁾	3,4	1,1 ⁽³⁾	5,4	10,4	9,3	5,0	5,9 ⁽³⁾
test 2	4,6	12,7 ⁽²⁾	6,6	-	3,4	6,1	12,5	5,7	3,2 ⁽³⁾
test 3	26,5	1,2 ⁽³⁾	4,2	-	3,3	4,8	17,9	6,7	-
test 4	5,2	-	10,6	-	5,1	5,2	-	-	-
moyenne	10,2	8,8	6,2	1,1	4,3	6,6	13,2	5,8	4,6
2 SD	21,7	13,2	6,5	-	2,2	5,2	8,6	1,7	3,9

Cette table de résultats fait intervenir d'autres paramètres variables que le protocole de lavage, notamment la nature du bidon. La table 3.18 présente les mêmes blancs de bidons selon le type de bidon utilisé. **Les cubis souples LDPE présentent une plus grande variabilité et un blanc plus important que les jerricans 10L HDPE.** Un plus grand nombre de blancs est nécessaire pour affirmer que les bouteilles relarguent plus de fer que les cubis souples. **La figure 3.6 montre que l'importance du blanc de cubi n'est pas corrélée avec la durée de stockage de l'eau mQ acidifiée dans le bidon.**

Table 3.18 : Blancs de bidons en fonction du type de bidon utilisé. Le témoin (englobant le blanc de réactif, de bécher et d'évaporation) est de $2.6 \pm 4.6 \text{ ng}$ (2σ , $n=4$) et n'a pas été soustrait.

	blanc moyen (ng)	2SD	n
Cubi souple 20L LDPE	7,6	11,0	22
jerrican rigide 10L HDPE	2,8	4,6	4
bouteille 1 Gallon LDPE	12,4	-	1
bouteille 2.5L HDPE	12,7	-	1

Pourtant les cubis souples LDPE présentent une certaine fragilité. Certains d'entre eux ont été percés pendant l'utilisation, la moindre pression sur un angle aigu est susceptible de les crever lorsqu'ils sont remplis, particulièrement quand l'eau qu'ils contiennent est froide (elle rigidifie le plastique et le rend cassant). Outre ce cas de figure, l'utilisation renouvelée de ces cubis, impliquant souvent de les froisser, crée de nombreuses traces dans le plastique, qui forment comme des petites fentes. Bien que les cubis concernés soient toujours étanches, **nous avons émis l'hypothèse que ces fentes soient une source de contamination pour la solution se trouvant dans le cubi**. Un blanc de bidon a été réalisé avec un cubi présentant de nombreuses traces dans ses parois. 1L d'eau mQ acidifiée à pH=1.8 a été introduite à t_0 , dans le ce cubi, 300ml ont été prélevés immédiatement. Une semaine plus tard, 300ml ont été à nouveau prélevés.

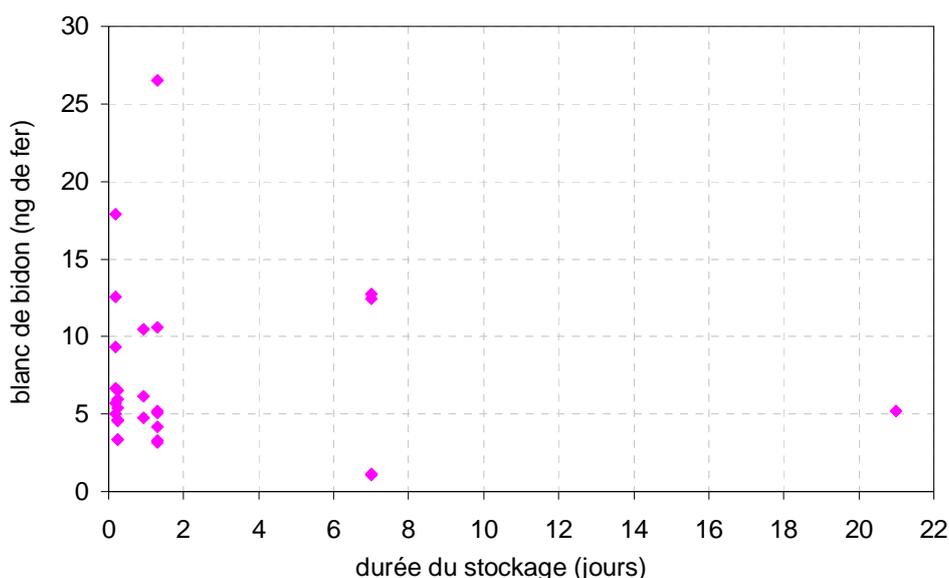


Figure 3.6 : Blanc de fer du bidon en fonction de la durée de stockage de l'eau mQ acidifiée dans le bidon. Le témoin (englobant le blanc de réactif, de bécher et d'évaporation) est de 2.6 ± 4.6 ng (2σ , $n=4$) et n'a pas été soustrait.

Le deuxième prélèvement a montré un blanc de fer plus élevé que le premier : de 27 à 34ng, soit une production de 7ng de fer en 8 jours (table 3.19). **Ainsi ces fentes pourraient ponctuellement expliquer l'importance du blanc mesuré dans les cubis souples.** On peut supposer que ces fentes n'apparaissent pas sur des cubis qui sont utilisés pour la première fois. Or tous les cubis utilisés pour l'échantillonnage sont à usage unique. Nos échantillons d'eau de mer ont été stockés dans des cubis souples LDPE de 20L pour la campagne BGH, dans des bidons rigides 10L HDPE pour les campagnes EUFe et GEOCAL et dans des bouteilles rigides diverses (des bouteilles 1 gallon en LDPE aux bouteilles 10L en HDPE) pour la campagne KEOPS.

Table 3.19 : Deux blancs de bidon réalisés avec la même solution (mQ acidifiée) introduite dans un cubi souple abîmé. Les blancs correspondent au prélèvement de 300ml de cette solution immédiatement après introduction (t_0) et 8 jours après (t_1). Le témoin (englobant le blanc de réactif, de bécher et d'évaporation) est de 2.6 ± 4.6 ng (2σ , $n=4$) et n'a pas été soustrait.

	t_0	t_1
concentration en fer dans le cubi (pbb)	0,027	0,049
quantité totale de fer dans le cubi au moment du prélèvement (ng)	26,9	34,1

On a vu que les blancs réalisés dans les témoins sont également significatifs et variables : $2.6 \pm 4.6 \text{ ng}$ (2σ , $n=4$). Ces témoins englobent : le blanc de réactif, le blanc de bécher et le blanc d'évaporation. Nous avons vu que la contribution des réactifs en dehors de l'eau mQ ne pouvait pas être responsable d'une telle contribution. On sait que le blanc d'eau mQ est variable et peu à lui seul expliquer le blanc de bidon mesuré. Il nous faut cependant s'assurer que la contamination ne vienne pas du blanc de bécher et du blanc d'évaporation.

Ainsi la contamination mesurée dans nos témoins (300 ml d'eau mQ acidifiée et évaporée) peut expliquer à elle seule la contamination retrouvée dans les blancs de bidons. Nous devons donc envisager : une contamination ponctuelle de l'eau mQ et/ou une propreté insuffisante des béchers d'évaporation et/ou une contamination lors de l'évaporation.

1.3.5 Blancs de chargement

Dans les tests ci-dessous, on a voulu estimer la contamination apportée par le matériel situé entre l'échantillon et la colonne NTA lors du chargement de l'échantillon sur colonne NTA. Tous ces tests sont réalisés sur le même principe que les blancs de bidons sans laisser reposer la solution dans le bidon : on met 300ml d'eau mQ acidifiée à $\text{pH}=1.8$ dans un bidon et on la fait passer à travers le matériel à tester. Dans le test 2, on a mis la solution dans le bidon (type cubi souple LDPE) et on l'a faite passer à travers un robinet en plastique vissé sur le bidon. Dans le test 3, on a fait passer la solution à travers le robinet connecté au circuit de préconcentration. Le circuit de préconcentration est un tube FEP de 1,6m environ (qui peut s'emboîter directement dans le robinet d'un côté et dans la colonne NTA de l'autre). Dans le test 4, on fait passer la solution à travers le robinet qui a été déconnecté et reconnecté plusieurs fois avec le circuit de préconcentration pour vérifier si l'extérieur du tuyau de préconcentration qui vient s'insérer à l'intérieur du robinet ne contamine pas celui-ci (l'extérieur du tuyau est rincé à la pissette systématiquement avant toute connexion). Dans le test 5, on a ajouté un raccord (qui est un bout de tuyau téflon du diamètre adapté) entre le robinet et le circuit de préconcentration (qui permet une connexion plus aisée entre ces deux pièces) par rapport au test 3. Les robinets, raccords, tuyaux de préconcentration sont lavés suivant les protocoles détaillés à l'Annexe 1. Chaque test est dupliqué.

Les résultats de ces tests sont reportés à la table 3.20. Les moyennes de tous ces tests sont similaires au blanc de réactif, en tenant compte de l'erreur. **Ainsi la contribution de ce matériel est négligeable devant le blanc de réactif. Dès lors on considère que les protocoles utilisés pour laver le matériel et les précautions lors de la connexion du système sont suffisants.**

Table 3.20 : Blancs cumulés de réactifs, de cubis équipés d'un robinet (avec et sans raccord), connectés à un circuit de préconcentration.

test N°	nature du test	test 1	test 2	moyenne	2SD
1	blanc de réactif	0,88	2,58	1,73	2,41
2	blanc bidon + robinet	3,93	2,12	3,03	2,56
3	blanc bidon + robinet + déconnexion	1,49	2,48	1,98	1,40
4	blanc bidon + robinet + circuit	4,42	1,96	3,19	3,48
5	blanc bidon + raccord + robinet + circuit	1,87	1,89	1,88	0,02

1.3.6 Blancs d'évaporation

On a déterminé la contamination en fer liée à la phase d'évaporation des solutions. Pour estimer cette contamination, nous avons mis des béchers propres (type savillex 20ml, lavés selon le protocole en Annexe 1) contenant 10ml d'eau mQ à évaporer sur différents systèmes de plaques chauffantes. L'évaporation a duré 19h. Pour faire un témoin, on a directement mis la solution de reprise pour l'analyse ICPMS dans un bécher similaire à ceux utilisés pour les évaporations. L'EvapoClean® est un système d'évaporation dans lequel le bécher contenant la solution à évaporer est vissé à un coude en téflon lui-même vissé à un autre bécher non chauffé qui récupère et condense les vapeurs. L'évaporation se déroule en système clos (formant une sorte de V à l'envers) et est susceptible d'être le système d'évaporation le plus propre. Les évaporations sur plaques chauffantes ont été réalisées en présence d'un flux laminaire d'air filtré. Les blancs obtenus avec les plaques #3 et #4 (table 3.21), avec lesquelles sont réalisées toutes nos évaporations, présentent des quantités de fer inférieures à 0.1ng (inférieure à la contribution de l'eau mQ attendue), valeurs confondues avec le test sans évaporation et l'EvapoClean®. Cette contribution est négligeable devant le blanc de préconcentration. **La contamination ne vient donc pas de l'évaporation.**

Table 3.21 : Blancs d'évaporation mesurés dans 10ml d'eau mQ évaporée en 19h avec différentes plaques ou système d'évaporation. L'EvapoClean® fonctionne en système fermé. Les évaporations sur plaque chauffantes ont été réalisées en présence d'un flux laminaire.

	quantité de fer (ng)	2SD	n
pas d'évaporation	0,072	0,114	5
Evapoclean	0,096	0,035	4
plaque chauffante #1 (sur l'EvapoClean)	0,436	-	1
plaque chauffante #2 (LMTG)	0,167	0,146	5
plaque chauffante #3 (Salle interne Legos)	0,089	0,264	5
plaque chauffante #4 (Salle externe Legos)	0,079	0,055	5

Des blancs de l'air ambiant des salles blanches du legos ont aussi été mesurés (cf. Annexe 3) et ont permis de mettre en évidence la propreté relative de l'air des différentes salles.

1.3.7 Blancs de pipetage

On a aussi quantifié le blanc de pipetage, i.e., la contamination induite par un prélèvement à la micropipette. Avec une pipette équipée d'un cône propre, on a pipeté 1 ml d'HCl 6M pour la mettre dans le bécher 1. Avec le même cône on a prélevé un deuxième ml pour le mettre dans le bécher 2, puis un troisième pour le mettre dans le bécher 3, et un 4^e pour le bécher 4, de sorte que le cône se lave progressivement. Avec un deuxième cône on a répété cette expérience (en complétant les béchers utilisés pour le premier cône). On a procédé de la sorte pour 3 autres cônes de manière à avoir 5ml dans chaque bécher. En parallèle on a versé directement 5ml d'HCl 6 M dans un bécher témoin. On a répété l'ensemble de la procédure dans 6 autres béchers avec une solution d'HNO₃ 7M. Les blancs de fer correspondants sont reportés à la table 3.22. **La contribution des 5 pipetages par rapport au**

témoin est négligeable dès le premier pipetage. Ainsi on a vérifié que notre protocole de lavage des cônes de pipette était suffisant et que la contamination ne venait pas du pipetage.

Table 3.22 : Quantité de fer (en ng) contenue dans 5ml de solution pipetées en 5 fois. (voir texte pour détails)

	HCl 6M	HNO ₃ 7M
témoin	0.029	0.394
1 ^{er} pipetage	< LD	0.407
2 ^{ème} pipetage	0.204	0.286
3 ^e pipetage	< LD	0.328
4 ^e pipetage	0.140	0.395

1.3.8 Le blanc, conclusion

Ce traçage fastidieux de la contamination a permis de réduire le blanc de préconcentration de manière significative puisqu'il est passé de plus de 30ng lors de nos premiers tests à moins de 1.7ng dans un des derniers blancs réalisés. Ainsi cumulé avec le blanc de purification, notre blanc de chimie était de 8.0 ± 2.5 ng en juillet 2008 (Lacan et al., 2008), de 2.88 ± 1.63 ng (2σ , n=8) entre novembre 2008 et août 2009 et finalement <1.4ng en juin 2010 (Lacan et al., 2010). C'est entre novembre 2008 et août 2009 que la plupart des échantillons d'eau de mer présentés dans la suite ont été préconcentrés. **Par conséquent c'est cette valeur de blanc de chimie (2.88 ± 1.63 ng) que nous retiendrons dans ce manuscrit.**

A ce blanc de préconcentration s'ajoute le blanc d'acidification, qu'on estime à 0.17ng dans 10L, et le blanc d'échantillonnage et de filtration. Nous avons vu à la section 4 du chapitre 2 que ces blancs n'ont pas été réalisés correctement. Par défaut, nous avons supposé la contribution de la filtration et du prélèvement égale à 1ng. Le blanc estimé pour l'ensemble de la procédure (de la collecte à la mesure) serait donc de ~4ng. L'ensemble de nos résultats de concentration en DFe a été corrigé d'un blanc de 4ng. Une inter-comparaison entre nos résultats de concentrations DFe avec ceux obtenus au LEMAR (Chever et al., 2010a) nous ont permis de vérifier que notre blanc de procédure n'était pas sous-estimé. La comparaison de deux profils de DFe entre nos deux méthodes a montré que nos résultats n'étaient pas contaminés et que nos concentrations étaient toujours légèrement inférieures ou égales à celles mesurées par FIA au LEMAR. **Ainsi nous considérons que notre blanc de procédure est \leq à 4ng pour la période de manipulation considérée.**

1.4 Développement au Neptune

Rappelons que la mesure de la CI du Fe au Neptune doit être réalisable sur une quantité aussi faible que 30ng et avec une précision de 0.1‰ sur le $\delta^{56}\text{Fe}$ à 95% de niveau de confiance. Nous utiliserons la technique du double spike pour la correction du biais de masse.

1.4.1 Procédure d'utilisation du Neptune

a- Paramètres de la mesure

Avant de conclure sur les paramètres à employer pour la mesure des CI du Fe au Neptune, qui sont reportés dans les publications (Lacan et al., 2008, 2010), des tests de sensibilité et de stabilité du signal ont été menés. Ces tests visaient à comparer :

- différents modes d'introduction : sans désolvateur avec le « Stable Introduction System » (SIS), avec le Cetac Aridus II, avec l'ESI Apex Q, avec et sans flux d'azote, à différentes températures
- différents nébuliseurs : de 300 à 50 $\mu\text{l}/\text{min}$, en PFA et en Quartz
- différents acides de reprise : HCl 0.05M, HNO₃ 0.3M.

Brièvement, les résultats des tests nous ont conduit à opter pour les conditions suivantes. L'introduction est réalisée via un nébuliseur en PFA de 75 $\mu\text{l}/\text{min}$ et un désolvateur ESI-Apex Q qui permet notamment d'améliorer la sensibilité tout en atténuant l'intensité des interférences polyatomiques (Schoenberg et von Blanckenburg, 2005). Les cônes utilisés (skimmer et sampler) sont en nickel et le skimmer est un cône X, ce type de cônes améliorant la sensibilité sur le fer (Schoenberg et von Blanckenburg, 2005). Les collecteurs sont placés comme présenté à la table 2 de l'article Lacan et al. (2010 ; ci-après), de manière à permettre une correction des inférences isobariques du Cr et du Ni. Divers paramètres de la mesure sont reportés à la table 1 de l'article Lacan et al. (2010 ; ci-après).

b- Mise en route

Au cours de ma thèse, nous avons mis en place une routine pour l'utilisation du Neptune correspondant à notre application. Outre les réglages de bases, la mesure des isotopes du fer dans nos échantillons d'eau de mer est particulièrement exigeante pour l'instrument. Ces mesures sont en effet les plus exigeantes en terme de performances de l'instrument parmi l'ensemble de celles réalisées ici à l'Observatoire Midi-Pyrénées (d'après J. Chmeleff, responsable du service ICPMS de l'OMP, communication personnelle). Nous voulons atteindre une précision de près de 0.1‰ sur le $\delta^{56}\text{Fe}$ (à 95% d'indice de confiance) dans des quantités de fer aussi faibles que 30ng. Ainsi, avant de lancer une séquence échantillon, on vérifie un certain nombre de paramètres pour s'assurer de l'aptitude de la machine à effectuer cette performance. L'ensemble de la marche à suivre (de l'allumage au lancement de la séquence de mesure, sous forme de feuille de route) est reporté en Annexe 4. Les différentes étapes sont les suivantes : 1) l'optimisation de la sensibilité et de la stabilité du signal, 2) l'optimisation de la résolution, 3) la validation de la précision et de la justesse de la mesure, 4) lancement des mesures d'échantillons.

Après l'étape 1 d'optimisation de la sensibilité, on calcule le débit et le paramètre S, qui correspond à la sensibilité en volts.min.ng⁻¹ corrigé de l'abondance isotopique sur l'isotope concerné ($S = V^{57} / ([Fe] \cdot Q \cdot A^{57})$ avec V étant le signal en volts sur le 57, [Fe] étant la concentration en fer du standard utilisé, Q étant le débit consommé en g/min, et A⁵⁷ étant l'abondance du ⁵⁷Fe). En fonction de Q, on détermine le volume de reprise minimum pour chaque échantillon. Pour un débit Q de 75 µl/min, S doit être de 0.9 minimum pour réaliser une bonne mesure dans un échantillon de 30ng (le signal minimum toléré est de 0.3V). Ce débit de 75 µl/min semble être un bon compromis entre i) un S optimum et ii) une perte de l'échantillon raisonnable lors de la consommation des volumes morts (les volumes morts sont des volumes qui ne servent pas directement au comptage, qui sont consommés dans le délai d'arrivée de l'échantillon au plasma et lors du « scan » préliminaire de l'échantillon). En effet plus Q est petit, plus l'échantillon est concentré, plus ces volumes morts consomment une proportion importante de l'échantillon. Avec un tel débit (et un délai d'arrivée de la solution au plasma du 65s, spécifique au nébuliseur), pour un échantillon qui subira une seule analyse, le volume mort consomme 30% de l'échantillon. C'est ce S et la quantité de fer disponible dans les échantillons qui déterminent si la mesure doit s'effectuer en MR (medium resolution) ou si elle peut être effectuée en HR (high resolution). Pour atteindre une telle sensibilité, on utilise un désolvateur de type Apex, des cônes X en nickel, et tout ce qui à notre connaissance peut permettre une meilleure sensibilité pour les masses du fer. Ces paramètres sont répertoriés à la table 1 de la section 2 (Lacan et al., 2010).

Après l'étape 2 d'optimisation de la résolution, on vérifie que les plateaux des isotopes mesurés soient de 180ppm minimum et que le M/ΔM de la montée des pics soit de 8 000 au minimum. La figure 3.7 montre l'allure de ces signaux une fois la position des cages réglées de manière à mesurer au niveau de l'épaule des pics (les pics sont formés par le fer et ces interférences polyatomiques), de façon à s'affranchir des interférences polyatomiques. Ces critères de résolution ne sont jamais discriminants pour la mesure en HR (sauf dans le cas de fentes usées ou d'un dysfonctionnement) alors qu'en MR ces conditions sont difficilement atteintes. Si ces critères de résolution ne sont pas respectés ou si S n'est pas suffisant pour les quantités d'échantillon disponibles, alors les mesures ne seront pas effectuées.

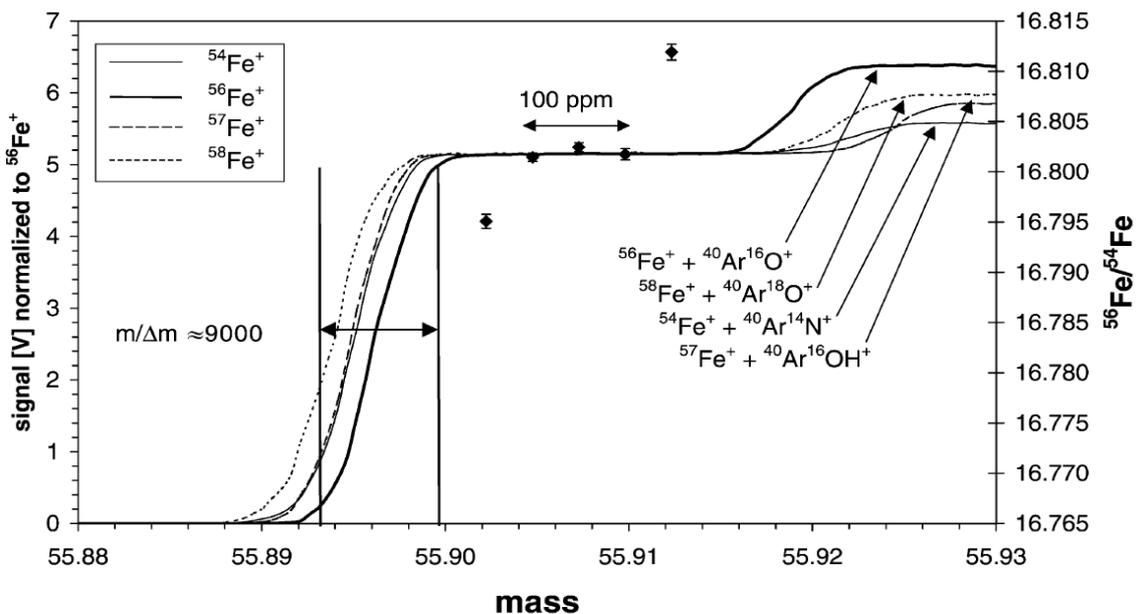


Figure 3.7 : Allure des signaux aux masses 54, 56, 57 et 58 (normalisés à l'intensité du 56) en fonction de la masse. La mesure de chaque collecteur s'effectuera au niveau du plateau (au milieu ou au premier tiers) lui-même situé sur l'épaule du pic formé par le fer et ses interférences polyatomiques. (Weyer et Schwieters, 2003)

Une fois la résolution et la sensibilité jugées suffisantes, on lance un test de validation qui consiste à mesurer la composition isotopique d'un standard. Cette mesure est effectuée au minimum 6 fois. La précision interne (2SE de la mesure des rapports après correction du biais de masse et propagé au δFe) et externe (reproductibilité de la mesure δFe) de la mesure est alors déterminée. On vérifie également que l'amplitude des variations du fractionnement instrumental est stable car des variations rapides de ce fractionnement détériorent significativement la justesse de la mesure. **Si les mesures sont justes et les précisions externes et internes inférieures à 0.1‰ pour les 6 mesures de standard sur le $\delta^{56}\text{Fe}$, et si les variations du biais de masse sont lentes, alors seulement les échantillons pourront être analysés.** Dans le cas inverse, étant donné qu'une grande partie de nos échantillons n'autorise pas la division en plusieurs réplicats, les mesures seront différées jusqu'à ce que la machine présente toutes les conditions requises.

c- Stratégie de la mesure

Pour une mesure, chaque masse de la table 2 de la section 2 (Lacan et al., 2010) est mesurée simultanément pendant 8.4s 25 fois (1 bloc de 25 cycles) dans l'échantillon ou le standard. Chacune de ces mesures est encadrée d'une mesure de blanc, i.e., de la solution de reprise d' HNO_3 0.3M. La mesure du blanc est constituée de 10 cycles de 8.4s. Le signal moyen des deux blancs encadrants sera soustrait au signal de chacune des masses d'un échantillon ou standard.

Pour corriger du fractionnement instrumental de la machine, on utilise la technique du double spike (cf. chapitre 2, section 5.3.3). Une solution de double spike minutieusement calibrée (cf. section suivante) a été ajoutée dans les échantillons au moins 12h avant la préconcentration. Grâce au traitement de donnée décrit dans (Siebert et al., 2001), on obtient des rapports isotopiques corrigés du biais de masse. La correction est appliquée à chaque cycle.

Une solution constituée d'un mélange d'IRMM-14 (standard isotopique de fer certifié) et de notre double spike (noté IRDS) est mesurée avant et après chaque échantillon. Les rapports corrigés de l'IRMM sont moyennés et utilisés dans la formule du δFe de l'échantillon. L'expression du δFe est indispensable pour comparer les mesures entre elles. Nous avons constaté que l'utilisation des rapports moyens issus des IRMM encadrants donne des résultats légèrement meilleurs que l'utilisation de la moyenne de l'ensemble de la séance dans l'expression de δFe de l'échantillon.

On utilise aussi une solution d'Hématite qui est un standard interne de fer isotopique (fabriquée par Eidgenössische Technische Hochschule Zürich) dont la composition isotopique a été reportée par au moins 6 laboratoires (e.g., Levasseur et al., 2004 ; Poitrasson et Freydisier, 2005 ; Dideriksen et al., 2006). Un mélange de notre double spike avec l'Hématite (noté HDS), encadré par des mesures d'IRDS, est mesuré une fois tous les 2 échantillons pour vérifier la justesse et la précision de la mesure (soit toutes les 80min).

1.4.2 Choix du Double Spike et Calibration

Notre solution de double spike est enrichie en ^{57}Fe et ^{58}Fe . Ces deux isotopes ont été choisis afin d'augmenter l'intensité du signal sur les masses 57 et 58 pour un mélange d'échantillon et de double spike, ces deux isotopes étant les plus appauvris dans un échantillon naturel. La figure 2 de l'article Lacan et al., 2010 (ci-après) montre que dans un mélange double spike – échantillon, l'erreur propagée au $\delta^{56}\text{Fe}$ est similaire avec des solutions de double spike composées de 20% à 90% de notre solution de ^{57}Fe et dans un mélange composé de 40 à 70% de double spike par rapport à la quantité d'échantillon. **Ainsi notre double spike est composé d'environ 50% de ^{57}Fe et 50% de ^{58}Fe , et il**

est introduit dans l'échantillon de manière à avoir 50% du Fe issu du double spike et 50% du fer naturel.

Une fois réalisée, la solution de double spike (DS) doit être calibrée très précisément. Bien qu'elle soit réalisée à partir d'un mélange de solutions enrichies en ^{57}Fe et en ^{58}Fe (réalisées elles-mêmes par dissolution d'un métal), il reste toujours des traces des autres isotopes. Pour cela on mesure au Neptune des solutions de DS et d'IRMM dopées avec une solution de Ni (DSNi et IRNi). Par correction du biais de masse avec la méthode de dopage au Ni, on déduit le rapport vrai ($^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$)_{vrai} du double spike. On mesure ensuite la solution pure de DS. Du rapport mesuré ($^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$)_{mes} (qu'on aura corrigé du blanc et des interférences isobariques) et du rapport vrai ($^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$)_{vrai} du DS, on déduit le fractionnement instrumental f_{ins} défini à l'équation 2.5 par la loi exponentielle de fractionnement dépendant de la masse réécrite pour le rapport $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$. A partir de ce f_{ins} et des rapports ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$)_{mes} et ($^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$)_{mes} mesurés dans le DS, on déduit les rapports vrais ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$)_{vrai} et ($^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$)_{vrai} en réécrivant encore l'équation 2.5 pour les rapports $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ et $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$. On répète la mesure de DS pure plusieurs fois pour obtenir des rapports $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ et $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ moyens. On aura intercalé plusieurs mesures de IRMM pur pour vérifier que le fractionnement instrumental est stable. On a alors la composition de la solution de double spike.

1.4.3 Validation de l'ensemble de la procédure

Pour valider notre technique de mesure au Neptune, nous avons mesuré un grand nombre de fois un mélange d'Hématite et de double spike avec des quantités variables de fer dans la solution analysée. Sur 81 mesures réalisées au cours d'une année, on obtient $\delta^{56}\text{Fe} = 0.52 \pm 0.08\text{‰}$ (2σ , $n=81$), pour des quantités d'Hématite allant de 165 à 25ng (soit 330 à 50ng de fer total, hématite et double spike). La statistique sur les tests de 25 à 40ng d'hématite donne une valeur de $0.52 \pm 0.10\text{‰}$ (2σ , $n=10$). Le $\delta^{56}\text{Fe}$ de l'Hématite reporté jusqu'alors dans la littérature est de $0.53 \pm 0.06\text{‰}$ (2σ , pour 6 études, cf. Lacan et al., 2010). Ainsi on peut considérer que nos mesures des CI du Fe sont mesurées sans biais. Ces tests sont représentés à la figure 3 de l'article Lacan et al. (2010). Ils constituent les performances de références à atteindre au début de chaque séance.

Toujours dans le but de valider notre technique de mesure au Neptune, nous avons réalisé des tests en aveugle, consistant à retrouver la CI du Fe de deux échantillons avec notre technique de mesure dont la CI du Fe est inconnu aux analystes. Les résultats de ces tests sont cohérents avec les valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ attendues. Ils sont reportés à la figure 4 de la section 2 (Lacan et al., 2010).

Nous avons ensuite validé l'ensemble de la procédure avec les tests d'échantillons d'eau de mer dopés, décrits dans Lacan et al, 2008. Brièvement, ces tests consistaient à doper une eau de mer purifiée en fer (par plusieurs passages successifs sur colonne NTA) avec du standard isotopique Hématite, de manière à recréer une eau de mer dont on connaît la composition isotopique. On a ainsi créé 3 échantillons de 10L d'eau de mer à 0.1, 0.3 et 1nM d'hématite. Ces échantillons ont alors été double-spikeés, préconcentrés et purifiés pour être finalement analysés au Neptune. La contribution du fer issue de l'eau de mer de départ (avant dopage) et issue du blanc de procédure a été corrigée, considérant que ce fer a la composition moyenne des roches ignées soit 0.09‰. Les mesures, qui sont représentées à la figure 3 de l'article Lacan et al. 2010, sont cohérentes avec les valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ attendues pour l'Hématite.

L'intercomparaison entre nos résultats de concentrations en DFe et ceux obtenus par FIA au LEMAR (Chever et al., 2010a ; 2010b) nous a permis de vérifier que notre blanc n'est pas plus élevé que 4ng et valident notre protocole pour la mesure des concentrations de Fe.

2. METHODE FINALE

L'ensemble des développements détaillés ci-dessus a donné lieu à une méthode de mesure des isotopes du fer dans une eau de mer appauvrie en fer. Une première version a été publiée dans l'article Lacan et al. (2008) présentant les grandes lignes de la méthode (reporté en Annexe 6). L'article Lacan et al. (2010) (ci-après) détaille l'ensemble de la procédure, depuis les traitements chimiques des échantillons (préconcentration et purification) jusqu'aux analyses isotopiques réalisées avec la technique du double spike au MC-ICPMS. Cet article comporte certains éléments de développement qui ont été évoqués dans les paragraphes précédents et aussi les dernières avancées sur cette méthode (qui n'entrent pas en compte dans mon travail de thèse).

2.1 Résumé

Ce travail 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 1nM, permettant la mesure dans la plupart des eaux de mers y compris celle en surface des zones HNLC. Est présentée ici une description détaillée du protocole précédemment publié avec en plus des améliorations significatives de la limite de détection et de la contribution du blanc. Le fer est préconcentré avec une résine NTA puis purifié avec une résine échangeuse d'anions (AG1X4). 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 (DS). 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 échantillon / DS proche de 1. Le rendement de l'ensemble de la procédure est de $91\pm 25\%$ (2σ , $n=55$) pour un échantillon de 20 à 2L. Le blanc de procédure est de 1.4 et 1.1ng 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 L d'échantillon. La précision déduite de la mesure répétée d'échantillons et de solution standard est de 0.08‰ ($\delta^{56}\text{Fe}$; 2σ). 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.

2.2 High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS (Lacan, Radic et al., 2010)

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- \times 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 \pm 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‰ ($\delta^{56}\text{Fe}$, 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 $\delta^{56}\text{Fe} = [({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / ({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}} - 1] \times 10^3$. Atmospheric aerosols have a Fe IC undistinguishable from that of the continental crust ($\delta^{56}\text{Fe} \approx 0.05\text{‰}$ for the aerosols;^{12,13} $\delta^{56}\text{Fe} = 0.07 \pm 0.02\text{‰}$, 2SD for the crust¹⁴). Pore waters of sediments deposited on shelves and upper slopes display much more negative Fe IC ($-3.4 < \delta^{56}\text{Fe} < -1.8$ 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*, 7, 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) Waelles, 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.; Mattioli, N. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *589*, 105–119.
- (30) Lévassieur, S.; Frank, M.; Hein, J. R.; Halliday, A. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2004**, *224*, 91–105.

- (31) Lacan, F.; Radic, A.; Jeandel, C.; Poitras, 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 (Savillex), 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

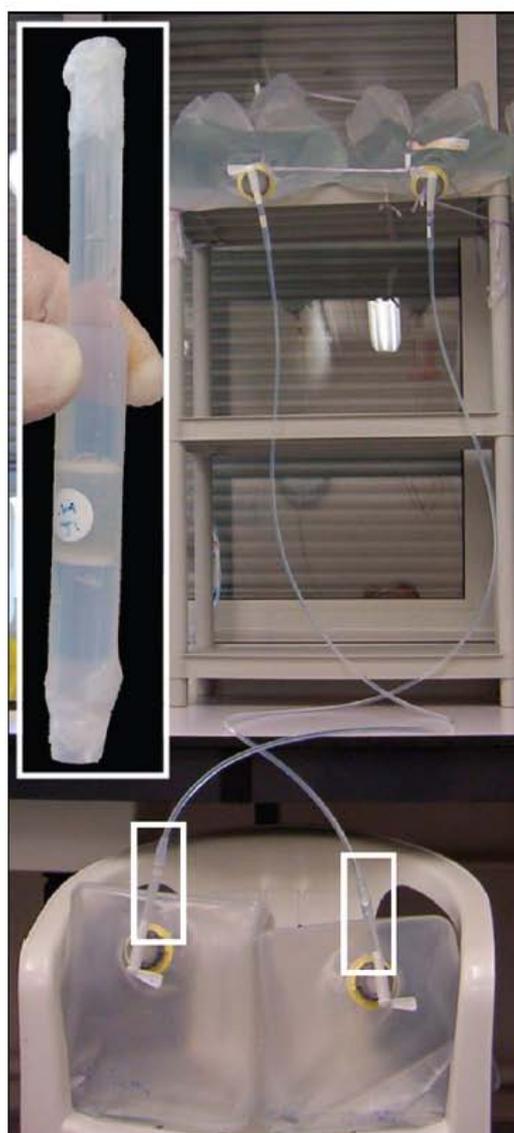


Figure 1. Photograph of the preconcentration setup (two simultaneous preconcentrations). The small white boxes indicate the positions of the NTA columns. The NTA column is enlarged in the top left insert, where the NTA resin can be seen between the two frits.

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 nebulizer	~10 mL min ⁻¹
sample uptake rate	ESI MicroFlow PFA 100
transmission efficiency	~120 μ L min ⁻¹
mass discrimination	0.020% (30 μ m slit, $m/\Delta m \approx 9000$) 0.009% (16 μ m slit, $m/\Delta m \approx 13\,500$) 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.; Nögler, 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.; Freyrier, 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)

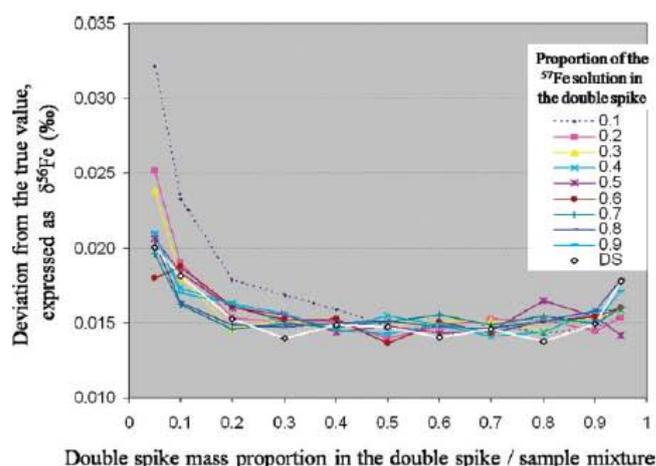


Figure 2. Error propagation during the double spike mass bias correction calculated with a Monte Carlo method. A true Fe IC of a sample is calculated by fractionating the IRMM-14 using an exponential mass fractionation law, in which the coefficient is chosen from -0.1 to 0.1 to simulate a realistic natural 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 $\delta^{56}\text{Fe}(\text{ETH-STD}) =$

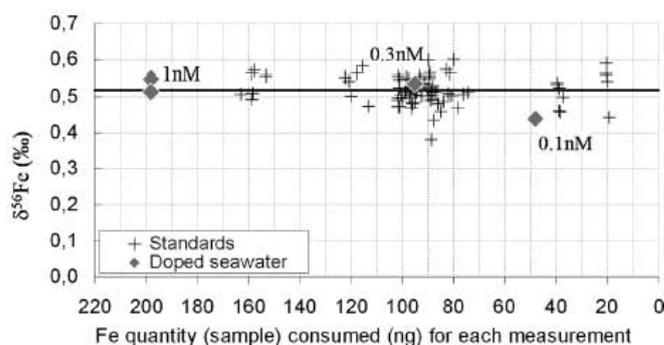


Figure 3. Fe IC of the ETH-STD measured directly (+) and after having being mixed with 10 L seawater samples from which most of the iron had been previously removed (◆). The thick line represents the known Fe IC of the ETH-STD.

$0.53 \pm 0.06\text{‰}$ (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.

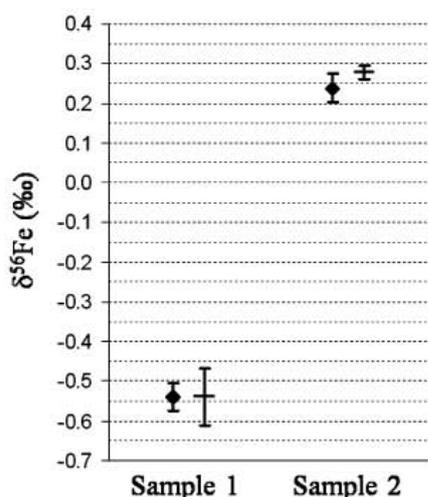


Figure 4. Results of a blind test, (◆) measurements performed following the protocol of Poitras and Freyrier.⁴² Sample 1, $\delta^{56}\text{Fe} = -0.540 \pm 0.034$ (2SE, $n = 9$); sample 2, $\delta^{56}\text{Fe} = +0.237 \pm 0.035$ (2SE, $n = 6$). (–) measurement performed following the protocol presented in this study; sample 1, $\delta^{56}\text{Fe} = -0.539 \pm 0.072$ (2SD, $n = 3$); sample 2, $\delta^{56}\text{Fe} = +0.276 \pm 0.017$ (2SD, $n = 3$).

As shown in Lacan et al.,³¹ accuracy and precision were also estimated using ETH-STD-doped seawater samples that had previously been stripped of their Fe content with NTA columns. The results are reported in Figure 3. They show that the measurements of the Fe IC of the doped seawater samples are as precise and accurate as those performed directly on the standard solutions. This validates the overall procedure for 10 L seawater samples with Fe concentrations ranging from 1 to 0.1 nM. Concerning 20 L samples, with [Fe] down to 0.05 nM, we showed above that the recovery, the blanks, and the purification were equivalent to (or better than) those obtained with 10 L samples with [Fe] down to 0.1 nM. The Fe quantity obtained from such a sample (20 L, 0.05 nM) after purification is 51 ng (taking into account the chemistry yield), which is enough for the isotopic measurement. These results, together with the above-described validation of the overall procedure for 10 L seawater samples with [Fe] down to 0.1 nM, validate the overall protocol for 20 L samples with [Fe] down to 0.05 nM.

Finally, replicate analyses of real seawater samples (including distinct chemical separations and spectrometric measurements) provide an integrated estimate of the measurement precision. A total of 9 duplicate and 2 triplicate analyses (24 analyses in total) were performed (compared to 3 duplicate in Lacan et al.³¹ Results are shown in Figure 5. The weighted (3 for triplicate and 2 for duplicate) average value of 2 standard deviations calculated for each replicate is 0.07‰ (2SD; with a maximum discrepancy between replicate of 0.14‰). There is no clear relationship between the measurement reproducibility and the quantity of Fe of the samples (from 22 to 390 ng). One could have thought that the reproducibility would improve with increasing Fe quantity, it is not the case. The reproducibility is found to be very slightly larger (0.08‰, 2SD) when considering a Fe quantity <75 ng. However, the reproducibility of the most depleted sample, with a Fe content of 22 ng, was found to be <0.06‰ (2SD). This average value (all replicates) of 0.07‰ is lower than the external precision reported above for ETH-STD. Therefore, the external precision reported above for ETH-

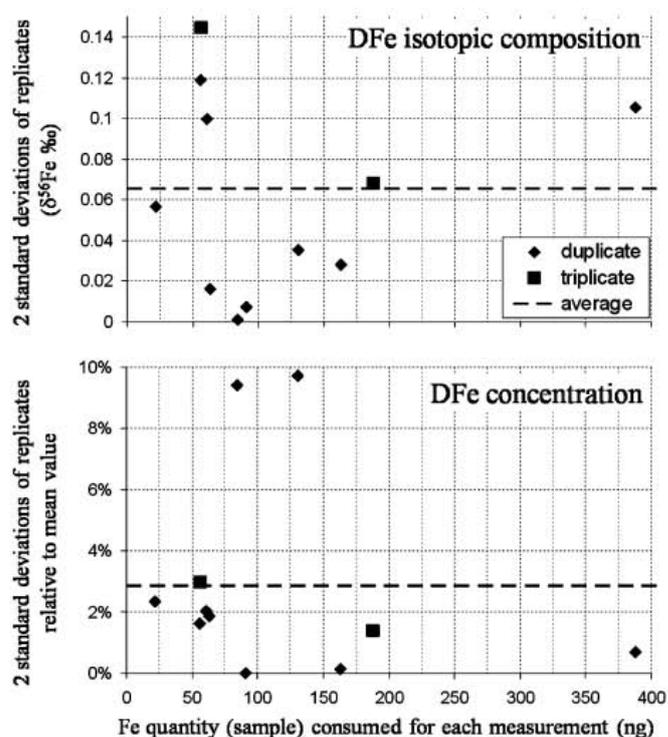


Figure 5. Reproducibility of the measurement determined from replicate analyses of real seawater samples (including distinct chemical separations and spectrometric measurements). The weighted (3 for triplicate and 2 for duplicate) average value of 2 standard deviations calculated for each individual replicate is $\delta^{56}\text{Fe} = 0.07\%$ and 2.9% for the DFe IC and concentration, respectively.

STD, 0.08‰, (2SD, $n = 81$) will be considered to best characterize the measurement uncertainty for all samples (provided that the internal precision is lower).

Fe Concentration. Secondly, together with the measurement of the Fe isotopic composition, the double spike method provides a precise and accurate determination of the Fe concentration (as shown with a simple spike⁴⁸). The detection limit, defined as 3 times the standard deviation of the blank (0.9 ng, 3SD, $n = 6$, cf. above), is 1.65 pmol L⁻¹ when preconcentrating 10 L samples. As for the IC, the precision of the concentration measurement is determined from the replicate analyses of seawater samples (Figure 5). Reproducibility is 2.9% on average (2SD, with a maximum discrepancy between replicate of 9.7%). This precision has been determined from samples containing from 22 to 390 ng of DFe. No clear trend appeared between reproducibility and Fe content. Although not adapted to high-resolution Fe concentration analyses (due to the large sample volumes required), the present technique provides accurate and very precise Fe concentration data, with a very low detection limit.

CONCLUSIONS

This work demonstrates the feasibility of the measurement of the isotopic composition of dissolved iron in seawater for Fe concentration as low as 0.05 nmol L⁻¹, with a precision of 0.08‰ ($\delta^{56}\text{Fe}$, 2 standard deviations) and a total procedural blank ranging from 1.4 to 1.1 ng, for sample sizes ranging from 20

(48) De Jong, J.; Schoemann, V.; Lannuzel, D.; Tison, J. L.; Mattielli, N. *Anal. Chim. Acta* 2008, 623, 126–139.

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- \times 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

3. INTERCALIBRATION GEOTRACES

3.1 Quelle intercalibration

GEOTRACES est un programme international de recherche qui s'étend sur une dizaine d'années et qui s'intéresse aux éléments traces et isotopes de l'océan. L'un des objectifs de ce programme est de déterminer la distribution globale de certains isotopes et éléments traces ciblés, et d'évaluer les sources, les puits et le cycle interne de ces espèces afin de mieux comprendre les processus physiques, chimiques et biologiques qui régulent leurs distributions. La première étape de ce programme consiste à vérifier que les différents laboratoires obtiennent les mêmes résultats, de manière à ce que ces résultats puissent être comparés par la suite. L'exercice d'intercalibration des isotopes du fer s'inscrit directement dans cet objectif.

Les échantillons, distribués aux différentes équipes participant à l'intercalibration pour les isotopes du fer, ont été prélevés au cours de la campagne « GEOTRACES intercalibration 1 » en juin 2008 à la station BATS située dans l'océan Atlantique Nord (31°50'N, 64°10'W). Les prélèvements pour la CI du Fe ont été regroupés dans deux containers de 500L pour homogénéisation : l'un contenant de l'eau prélevée à ~7 m (GSI) et l'autre, de l'eau de mer prélevée à 2000m (GDI). L'eau de mer a ensuite été filtrée sur cartouche de porosité 0.2 μ m, acidifiée à pH=2, homogénéisée, puis mise en bidon (un ou deux jours après le prélèvement). Les bidons, qui avaient été fournis propres par chaque équipe, ont alors été expédiés aux différentes équipes (en triplicats). La concentration en DFe des échantillons GSI et GDI est respectivement 0.4 et 0.8nM. L'intercalibration des CI du Fe dans la matière en suspension de l'eau de mer est également en cours.

3.2 Résultats de l'intercalibration

Trois laboratoires ont reporté les résultats de cette intercalibration. Ces équipes utilisent des méthodes similaires dont les grandes lignes sont reportées à la table 3.23. Les 3 méthodes utilisent une préconcentration avec la résine NTA, puis une purification sur résine échangeuse d'anion et une analyse au Neptune. Notre méthode est celle qui utilise le plus grand volume d'échantillon, ce qui permet d'obtenir une contribution du blanc de procédure 10 fois inférieure (au moins) à ceux des autres laboratoires. Dans le cas présent, cet avantage n'est pas déterminant puisque les échantillons sont relativement concentrés en fer (≥ 0.4 nM). C'est en revanche un point critique lorsqu'il s'agit d'eaux appauvries en fer des régions HNLC.

Table 3.23 : Différentes méthodes utilisées pour l'intercalibration des CI du DFe.

	Lab A	Lab B	Lab C
Volume d'échantillon	0,1-1 L	1 L	10 L
préconcentration	Colonne NTA	Batch NTA	Colonne NTA
purification	AG1-X8	AG-MP1	AG1-X4
correction du biais de masse	Dopage Ni	Dopage Ni	Double Spike
MC-ICPMS	Neptune	Neptune	Neptune
blanc de procédure	~ 90 pM (5ng pour 1L)	20±11 pM (1,1±0,6ng)	2±1 pM (1,2±0,6ng)
référence	Rouxel et Auro, 2010	John et Adkins, 2010	Lacan et al., 2010

Bien que le lab. A présente une mesure 3 fois moins précise que les deux autres, les résultats des laboratoires A, B et C sont en accord dans la limite des incertitudes des CI du Fe en 2σ (figure 3.8). L'intercalibration des 3 méthodes de mesures des CI du Fe dans la phase dissoute de l'eau de mer a donc été un succès. Si les 3 laboratoires participants (dont le notre) ont été capables de mesurer ces CI du fer dans les échantillons de BATS, notre laboratoire est actuellement le seul à présenter un blanc suffisamment faible (1pM) pour pouvoir mesurer des échantillons de surface des zones HNLC.

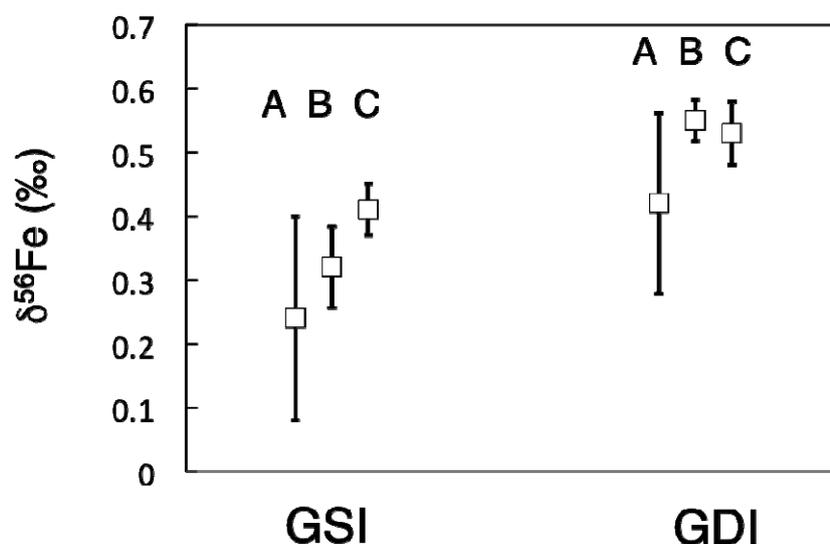


Figure 3.8 : Résultats de l'intercalibration pour la mesure des CI du Fe dans la phase dissoute de l'eau de mer. Les barres d'erreur correspondent à 2σ . Voir la table 3.23 pour l'identification des équipes A, B et C. Nos mesures correspondent à C.

Chapitre 4 : Résultats Biogéochimiques : Composition Isotopique du Fe dans l'Océan

<i>1. Présentation générale des données de CI du fer dissous et particulaire dans la colonne d'eau</i>	127
1.1 Provenance des données.....	127
1.2 Résultats : CI du Fe dans l'eau de mer (DFe et PFe)	128
<i>2. Composition isotopique du fer dans le Pacifique équatorial</i>	133
2.1 Composition isotopique du Fe dissous et particulaire de la colonne d'eau dans le Pacifique équatorial	134
2.1.1 Résumé	134
<i>2.1.2 Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle (Radic et al., 2011)</i>	135
2.2 CI du Fe dans les Aérosols du Pacifique équatorial.....	145
<i>3. Océan Austral</i>	148
3.1 Secteur Atlantique de l'océan Austral : Campagne BONUS GoodHope	148
3.1.1 Présentation zone d'étude et projet BONUS GoodHope	148
3.1.2 Résultats de concentrations et $\delta^{56}\text{Fe}$ dans la fraction dissoute et particulaire ..	152
3.1.3 Identification des sources de fer	154
3.1.4 Cycle interne du fer dans la colonne d'eau (S4).....	161
3.2 Plateau des Kerguelen : campagne KEOPS	167
3.2.1 Enjeu du projet et contexte hydrologique.....	167
3.2.2 Résultats et interprétations des concentrations et CI du Fe dans la fraction dissoute de l'eau de mer	171
3.2.3 Divergence entre nos résultats de concentration DFe et ceux obtenus au LEMAR	173

<i>4. Première synthèse pour le cycle isotopique du Fer dans l'océan</i>	175
4.1 Remarques distribution globale	175
4.2 Sources externes.....	176
4.2.1 Dépôts atmosphériques	176
4.2.2 Rivières	176
4.2.3 Hydrothermalisme	176
4.2.4 Sédiments	177
4.3 Processus interne.....	179
4.3.1 Fractionnement isotopique à l'équilibre lié aux mécanismes de sorption.....	179
4.3.2 Reminéralisation.....	179
4.3.3 Effet de la production primaire	181

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats de compositions isotopiques du fer acquis au cours de ma thèse. Après une première partie de présentation générale des données, ces résultats seront analysés à travers l'étude de différentes régions océanographiques : l'une dans le Pacifique équatorial (partie 2), les autres dans l'Océan Australe (partie 3). Enfin, à travers une synthèse globale, la partie 4 dégagera les grandes tendances du cycle des isotopes du fer dans l'océan et le potentiel de ce nouveau traceur de la biogéochimie océanique.

1. PRESENTATION GENERALE DES DONNEES DE CI DU FER DISSOUS ET PARTICULAIRE DANS LA COLONNE D'EAU

1.1 Provenance des données

Les échantillons d'eau de mer, avec lesquels ont été obtenus les résultats de la CI du Fe au cours de ma thèse, ont été collectés durant 4 campagnes différentes, localisées sur la figure 4.1. Les échantillons des campagnes BONUS-GoodHope (noté BGH dans la suite) et KEOPS proviennent des régions australe et Atlantique Sud, une partie des stations se trouvant en zone HNLC. Les échantillons de la campagne EUCFe proviennent du Pacifique équatorial et les échantillons de la campagne d'intercalibration GEOTRACES proviennent de la station « BATS » située dans l'Atlantique nord-ouest.

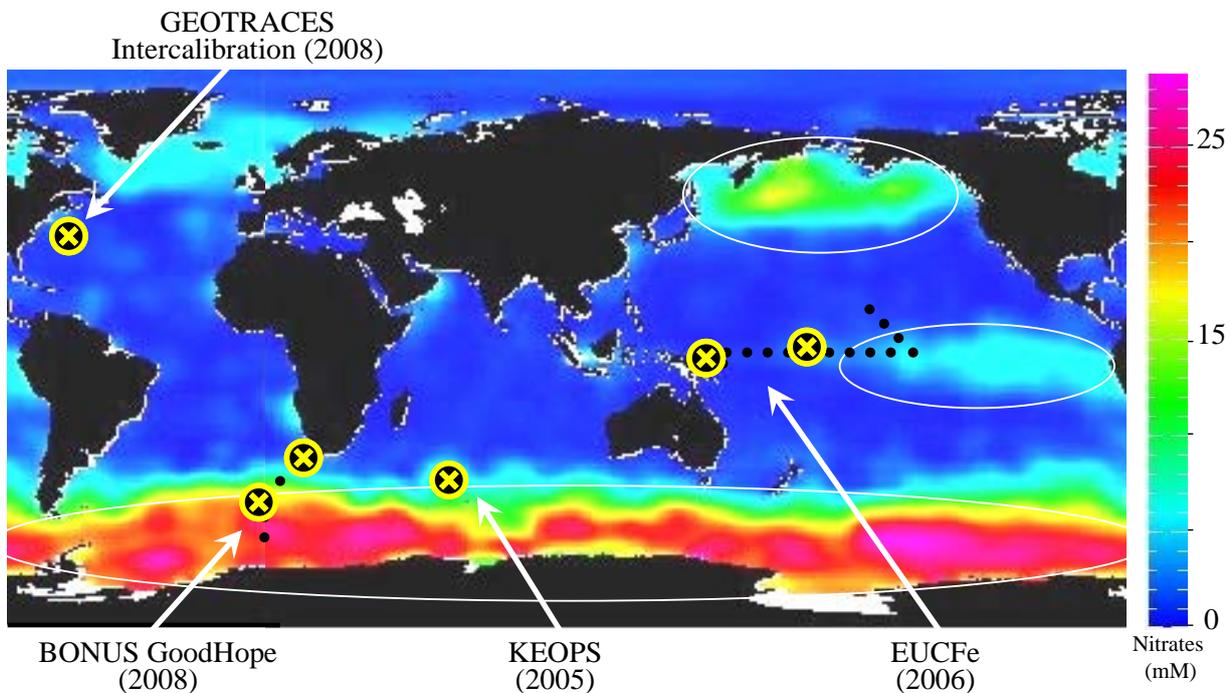


Figure 4.1 : Sites d'échantillonnage repérés par des croix jaunes, au cours des campagnes BONUS GoodHope, KEOPS, EUCFe et à la station BATS de la campagne d'intercalibration GEOTRACES. Les ellipses blanches représentent grossièrement les régions HNLC. L'échelle de couleur correspond aux concentrations de nitrates en mM.

1.2 Résultats : CI du Fe dans l'eau de mer (DFe et PFe)

L'ensemble des mesures de $\delta^{56}\text{Fe}$ d'échantillons d'eau de mer obtenues au cours de ma thèse est représenté à la figure 4.2. Les données chiffrées seront reportées dans les sections suivantes. Pour mémoire, tous ces résultats sont exprimés en $\delta^{56}\text{Fe}$ relatif à l'IRMM (cf. chapitre 2). Toutes les incertitudes reportées dans ce chapitre (et dans l'ensemble du manuscrit) correspondent à 2σ , soit à 95% d'indice de confiance. Les données de CI du Fe particulaire ne sont pas disponibles pour KEOPS (non collectées) et GEOTRACES (non validées). La précision externe du MC-ICPMS, estimée à partir de 81 mesures du standard isotopique appelé Hématite réalisées sur une période d'un an et pour des quantités de fer utilisées comprises entre 20 et 165ng, est de $\pm 0.08\%$ en 2σ (Lacan et al., 2010). On peut aussi estimer la précision externe à partir d'échantillons naturels. Pour mémoire, 2 types de répliquats sont représentés à la table 4.1 : les répliquats « MC-ICPMS », i.e., dont l'échantillon a été divisé juste avant l'analyse au MC-ICPMS, et des répliquats « chimie », i.e., dont les échantillons ont été traités indépendamment pour l'ensemble de la procédure. L'ensemble des répliquats réalisés est répertorié à la table 4.1. Pour la fraction particulaire, les répliquats n'ont pas encore été réalisés. En prenant la dispersion de chaque duplicat ou triplicat chimie (2σ) et en calculant la moyenne de cette dispersion on obtient une reproductibilité sur les répliquats chimie de $\pm 0.06\%$ en 2σ (table 4.1). Ainsi c'est la précision externe du MC-ICPMS qui est limitante. C'est donc la mesure au Neptune et non les traitements chimiques qui représentent la plus grande source d'incertitude. On considère donc que la précision externe de nos mesures de $\delta^{56}\text{Fe}$ est $\pm 0.08\%$ (2σ).

On peut aussi considérer la précision interne de la mesure. La précision interne correspond à l'erreur ou $2SE$ ($2SE = 2\sigma/\sqrt{n}$), calculée à partir des 25 acquisitions (ou cycles ; cf. section 2 chapitre 3) du rapport $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ effectuées pour chaque analyse au MC-ICPMS, et propagée sur le $\delta^{56}\text{Fe}$. Les $2SE$ sont reportés à la table 4.1 et dans chaque table présentant des données de CI dans les sections suivantes. Dans certains cas, cette précision interne est supérieure à la précision externe présentée plus haut soit $>0.08\%$ (l'ensemble des $2SE$ est compris entre 0.04 à 0.12%). Spécifiquement dans ces cas, on considérera que l'incertitude à un niveau de confiance de 95% correspond à la précision interne ($2SE$). Pour tous les autres résultats de $\delta^{56}\text{Fe}$ on considérera que l'incertitude à un niveau de confiance 95% correspond à la précision externe mesurée avec le standard soit $\pm 0.08\%$ (2σ). L'incertitude sur les concentrations, qui correspond à la reproductibilité externe déduite des répliquats, est de 2.9% (2σ) en moyenne et sera considérée négligeable.

Nos mesures de $\delta^{56}\text{Fe}$ dans l'eau de mer sont comprises entre -0.71 et $+0.58 \pm 0.08\%$, respectivement à $\sim 450\text{m}$ en zone HNLC de l'océan Austral et à $\sim 100\text{m}$ au centre du Pacifique équatorial. Cet intervalle correspond à plus de 16 fois la précision externe de nos mesures, ce qui permet l'observation des variations naturelles très significatives. La moyenne de l'ensemble des données est de $+0.06 \pm 0.56\%$ (2σ , $n=67$). C'est la fraction dissoute qui présente la plus grande variabilité (dont ces deux valeurs extrêmes) avec une dispersion de $\pm 0.71\%$ (2σ , $n=42$) autour d'une moyenne de $+0.01\%$, valeur légèrement plus faible que l'ensemble des mesures. La fraction particulaire en revanche présente une moyenne légèrement plus élevée, de $+0.13\%$, et une variabilité bien moins importante que la fraction dissoute, de $\pm 0.25\%$ (2σ , $n=25$). Ses valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ sont comprises entre $-0.04 \pm 0.11\%$ et $+0.46 \pm 0.08\%$, respectivement à 700m en zone HNLC de l'océan Austral et à 100m au centre du Pacifique équatorial. Les deux valeurs extrêmes de l'intervalle de $\delta^{56}\text{Fe}$ mesurées correspondent quasiment aux mêmes endroits pour la fraction particulaire et la fraction dissoute. Au sein de la fraction dissoute, la variabilité est ~ 2 fois plus importante dans les 750 premiers mètres de la colonne d'eau qu'en dessous, bien que les valeurs moyennes de ces deux couches soient similaires ($+0.02 \pm 0.82\%$ (2σ , $n=27$) au dessus de 750m, contre $-0.01 \pm 0.45\%$ (2σ , $n=15$) en dessous).

Table 4.1 : Détail des résultats de CI et de concentration en Fe pour les échantillons dissous et particulaires qui ont été répliqués. Deux types de répliqués ont été réalisés : des répliqués « MC-ICPMS », i.e., dont l'échantillon a été divisé juste avant l'analyse au MC-ICPMS, et des répliqués « chimie », i.e., dont les échantillons ont été traités indépendamment pour l'ensemble de la procédure.

Campagne et Station	Goflo	profondeur (m)	types de répliqués	conc Fe (nM)	2SD conc Fe (nM)	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	2SE $\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	2SD $\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)
Data Fraction DISSOUE								
EUCFe S14	6	198	a	0,54		0,39	0,10	
			b	0,53		0,40	0,06	
			moyenne	0,53	0,01	0,40		0,02
EUCFe S14	2	849	a	0,57		0,22	0,04	
			b	0,61		0,22	0,05	
			moyenne	0,59	0,06	0,22		0,00
EUCFe S28	8	94	a	0,45		0,36	0,06	
			b	0,45		0,44	0,08	
			moyenne	0,45	0,01	0,40		0,10
EUCFe S28	7	191	1	0,67		0,45	0,08	
			2	0,67		0,42	0,08	
			moyenne	0,67	0,00	0,43		0,05
EUCFe S28	2	799	1	1,46		0,07	0,08	
			2	1,46		0,08	0,08	
			3	1,46		0,02	0,07	
			4	1,46		0,06	0,07	
			moyenne	1,46	0,00	0,06		0,05
BGH S1	10	30	a	0,18		0,06	0,06	
			b	0,17		0,02	0,11	
			moyenne	0,18	0,00	0,04		0,05
BGH S1	4	750	1	0,59		-0,18	0,05	
			2	0,59		-0,16	0,05	
			moyenne	0,59	0,00	-0,17		0,03
BGH S1	3	1250	a	0,60		-0,13	0,05	
			b	0,60		-0,11	0,06	
			moyenne	0,60	0,00	-0,12		0,03
BGH S1	2	2750	a	0,70		0,26	0,05	
			b	0,75		0,28	0,07	
			moyenne	0,72	0,07	0,27		0,04
BGH S1	1	4000	a	0,59		0,20	0,07	
			b1	0,57		0,22	0,07	
			b2	0,57		0,20	0,05	
			moyenne	0,58	0,02	0,21		0,03
BGH S4	2	742	a	0,35		-0,45	0,07	
			b	0,35		-0,53	0,09	
			moyenne	0,35	0,01	-0,49		0,12
BGH S4	4	416	a	0,28		-0,66	0,05	
	3	421	b	0,27		-0,71	0,06	
			moyenne	0,27	0,01	-0,69		0,08
BGH S4	5	1679	a	0,46		-0,14	0,06	
			b	0,45		-0,17	0,07	
			c	0,45		-0,28	0,06	
			moyenne	0,45	0,01	-0,19		0,14
KEOPS C5	9	500	1	4,11		0,28	0,08	
			2	4,11		0,33	0,07	
			3	4,11		0,28	0,07	
			moyenne	4,11	0,00	0,29		0,07
GEOTRACES	GSI	7	a	0,42		0,43	0,06	
			b	0,42		0,43	0,05	
			c	0,43		0,37	0,05	
			moyenne	0,42	0,01	0,41		0,07
GEOTRACES	GDI	2000	a	0,84		0,49	0,04	
			b	0,83		0,56	0,07	
			moyenne	0,84	0,01	0,52		0,11
Data Fraction PARTICULAIRE								
BGH S1	1	4000	1	4,11		0,09	0,05	
			2	4,11		0,09	0,07	
			3	4,11		0,07	0,09	
			moyenne	4,11	0,00	0,08		0,02
BGH S4	9-10	55	1	0,11		0,00	0,08	
			2	0,11		0,08	0,06	
			3	0,11		0,07	0,10	
			moyenne	0,11	0,00	0,05		0,09
Répliqués Neptune (1,2,3,4)					0,00			0,05
Répliqués Chimie (a,b,c)					0,02			0,06
Tout répliqué					0,01			0,06

Enfinement on peut aussi mettre en évidence des valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ typiques suivant les différentes régions océaniques, mais uniquement pour la fraction dissoute dans laquelle on dispose d'un plus grand nombre de mesures. La tendance la plus flagrante est celle qui oppose la région australe au Pacifique équatorial : les valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ dans la fraction dissoute sont les plus faibles dans la première et relativement plus élevées dans la seconde. En effet les échantillons KEOPS et ceux de la Station 4 (S4) de BGH (au sud de 45°S) ont une CI de Fe moyenne de $-0.26 \pm 0.63\text{‰}$ (2σ , $n=18$), alors que les échantillons de EUCFe ont une CI de Fe moyenne de $+0.31 \pm 0.35\text{‰}$ (2σ , $n=12$). Par ailleurs un découpage latitudinale de ces régions fait ressortir une augmentation graduelle du $\delta^{56}\text{Fe}$ moyen avec la latitude : $-0.26 \pm 0.63\text{‰}$ (2σ , $n=18$) au sud de 45°S, $+0.09 \pm 0.31\text{‰}$ (2σ , $n=9$) à 37°S (S1, BGH), $0.31 \pm 0.35\text{‰}$ (2σ , $n=12$) entre 4°S et l'équateur et $+0.47 \pm 0.16\text{‰}$ (2σ , $n=2$) pour les deux échantillons à 37°N. Le faible nombre de données ne nous permet pas cependant d'illustrer raisonnablement cette observation.

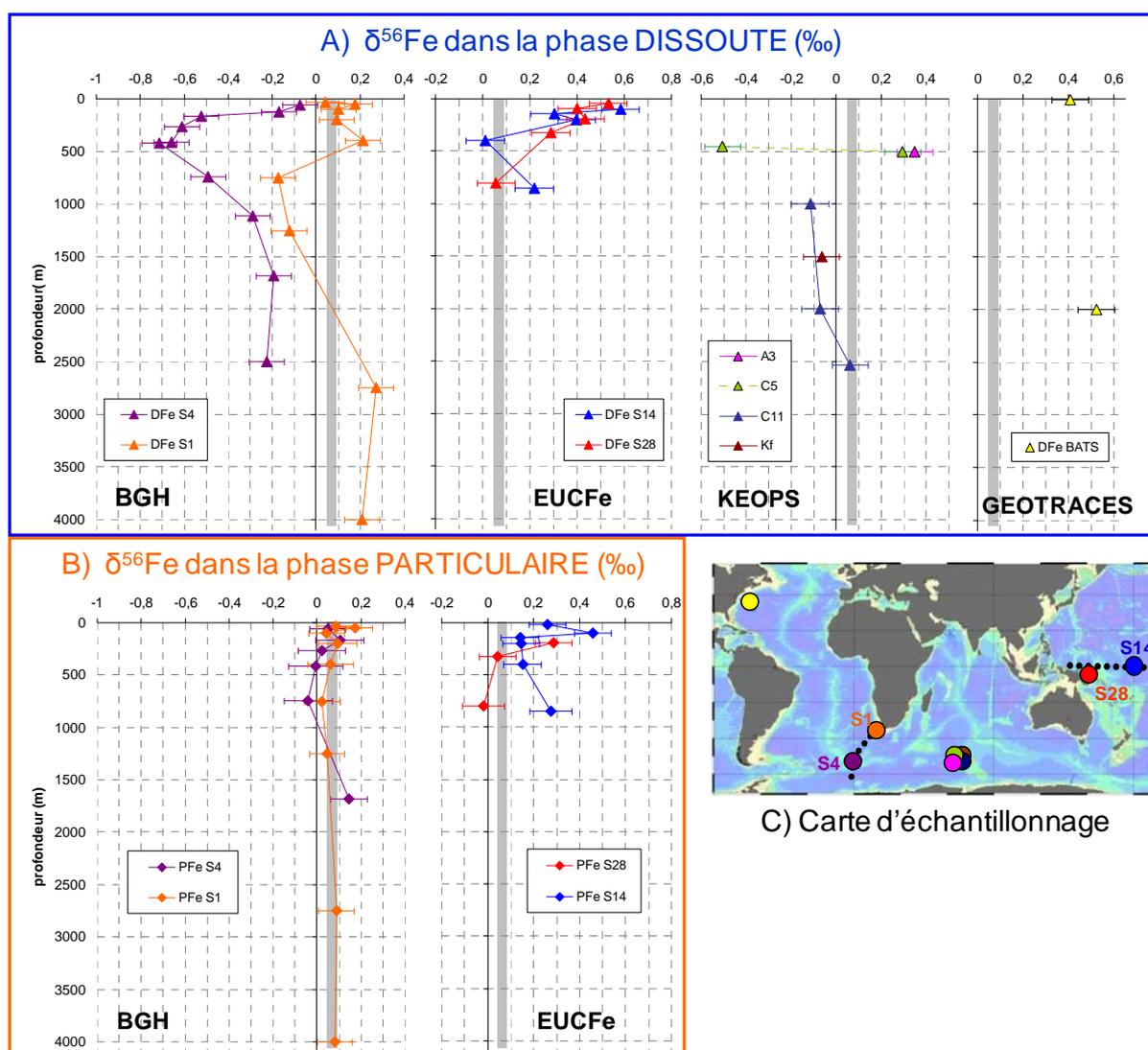


Figure 4.2 : Ensemble des résultats de CI du Fe obtenus au cours de ma thèse pour des échantillons d'eau de mer (fraction dissoute en A et particulaire en B). C) localisation des échantillons correspondants. Les barres grises en A et B représentent la CI moyenne de la croûte terrestre.

Dans la fraction particulaire, on observe pour les échantillons BGH une CI du Fe moyenne de $+0.06 \pm 0.11\%$ (2σ , $n=15$) qui se confond avec la valeur crustale, et de $+0.22 \pm 0.30\%$ (2σ , $n=10$) pour les échantillons EUFe. Il semble donc que, comme pour la fraction dissoute, les valeurs de $\delta^{56}\text{PFe}$ soient plus élevées dans le Pacifique équatorial que dans la région australe.

A l'exception de ces données, publiées partiellement par notre activité (Lacan et al., 2008 ; Radic et al., en révision), il n'existe à ce jour aucune donnée publiée de la CI du Fe dans la colonne d'eau en océan ouvert, que ce soit dans la phase dissoute ou particulaire. Nous proposons cependant un récapitulatif des mesures de CI du fer dans la fraction dissoute de l'eau de mer réalisées récemment mais, soit elles correspondent à des échantillons côtiers très concentrés en Fe, soit les auteurs ne reportent que des intervalles de valeurs (données individuelles non publiées). Ces données présentent un intervalle de $\delta^{56}\text{Fe}$ de -1.82 à $+0.71$ avec une incertitude proche de $\pm 0.1\%$ (2σ). Nos résultats s'inscrivent dans cet intervalle. Dans le détail : de Jong et al. (2007) ont mesuré des valeurs de -0.3 à $+0.2 \pm 0.14\%$ (2σ) dans la mer du Nord ; Rouxel et Auro (2010) ont mesuré des valeurs de -0.9 à $-0.4 \pm 0.11\%$ (2σ) dans des eaux côtières dont la salinité est inférieure à 32, au nord-est des Etats-Unis ; John et Adkins (2010) ont reporté des intervalles de valeurs (données encore non publiées) allant de $+0.3$ à $+0.7 \pm 0.1\%$ à la station BATS (campagne d'intercalibration GEOTRACES) et de -1.8 à $0 \pm 0.1\%$ au-dessus de la marge californienne (au niveau du bassin San Pedro). Les échantillons correspondant à ces données présentent des concentrations en DFe systématiquement supérieures à 0.2nM , et supérieures à 2nM pour 2 des 4 sites (De Jong et al., 2007 ; Rouxel et al., 2010). Ces concentrations témoignent de la forte influence continentale de ces régions, les concentrations de DFe en océan ouvert étant presque toujours inférieures à 0.1nM en surface. Ainsi dans la littérature, on ne dispose pas d'autres données correspondant à un environnement d'océan ouvert que celles qui vont être présentées dans ce manuscrit, dont les concentrations descendent jusqu'à 0.05nM . Pour la phase particulaire, actuellement aucune donnée de composition isotopique des particules naturellement présentes dans l'eau de mer n'a été communiquée. Etant donné que nos résultats de CI du DFe et PFe constituent les premières reportées pour l'océan ouvert, leur interprétation revêt un caractère exploratoire.

Dans les sections suivantes, déclinées par régions, ces résultats de Fe IC sont présentés plus en détails et confrontés à un certain nombre d'autres paramètres. Outre les paramètres hydrologiques pour l'analyse des masses d'eau, sont présentés dans ces sections : nos mesures de concentrations en DFe et PFe dans les mêmes échantillons, ainsi que nos résultats de $\delta^{56}\text{Fe}$ mesurés dans des aérosols qui ont été collectés lors de la campagne EUFe. Cette approche nous permet une analyse plus compétente du cycle isotopique du fer dans chacune de ces régions. Finalement nous évaluerons l'apport de nos résultats pour le cycle du fer dans l'océan et pour le traceur que représente le $\delta^{56}\text{Fe}$ dans l'eau de mer.

2. COMPOSITION ISOTOPIQUE DU FER DANS LE PACIFIQUE EQUATORIAL

La région du Pacifique équatorial ouest représente un carrefour clé entre les puissants courants de bord ouest qui remontent du Pacifique Sud et la circulation zonale établie le long de l'équateur (Fine et al., 1994). C'est aux profondeurs de la thermocline que le sous-courant équatorial (EUC) relie les eaux côtières de la Papouasie-Nouvelle-Guinée (PNG) avec la zone HNLC du Pacifique Est, le long de l'équateur (Lukas et Firing, 1984). Ce sous-courant est considéré comme un vecteur privilégié de nutriments pour la production primaire en surface qu'il alimenterait par upwelling tout au long de sa trajectoire vers l'est (Coale et al., 1996a).

La campagne océanographique EUCFe qui s'est déroulée de août à septembre 2006 dans cette région (PI J. Murray ; figure 4.3) visait à caractériser la distribution du fer tout au long du trajet de l'EUC mais aussi près de la Papouasie-Nouvelle-Guinée, et à identifier les sources de fer pour ce sous-courant. Les résultats de Slemons et al. (2010 ; figure 4.3 B) ont permis de mettre en évidence la présence de fer tout au long de l'EUC et près de la marge de la PNG. Avec les isotopes du fer, on se propose de caractériser la signature isotopique du fer dans l'EUC et d'apporter de nouvelles contraintes sur la nature et/ou l'intensité des processus qui peuvent être à l'origine d'une libération de fer près de la PNG.

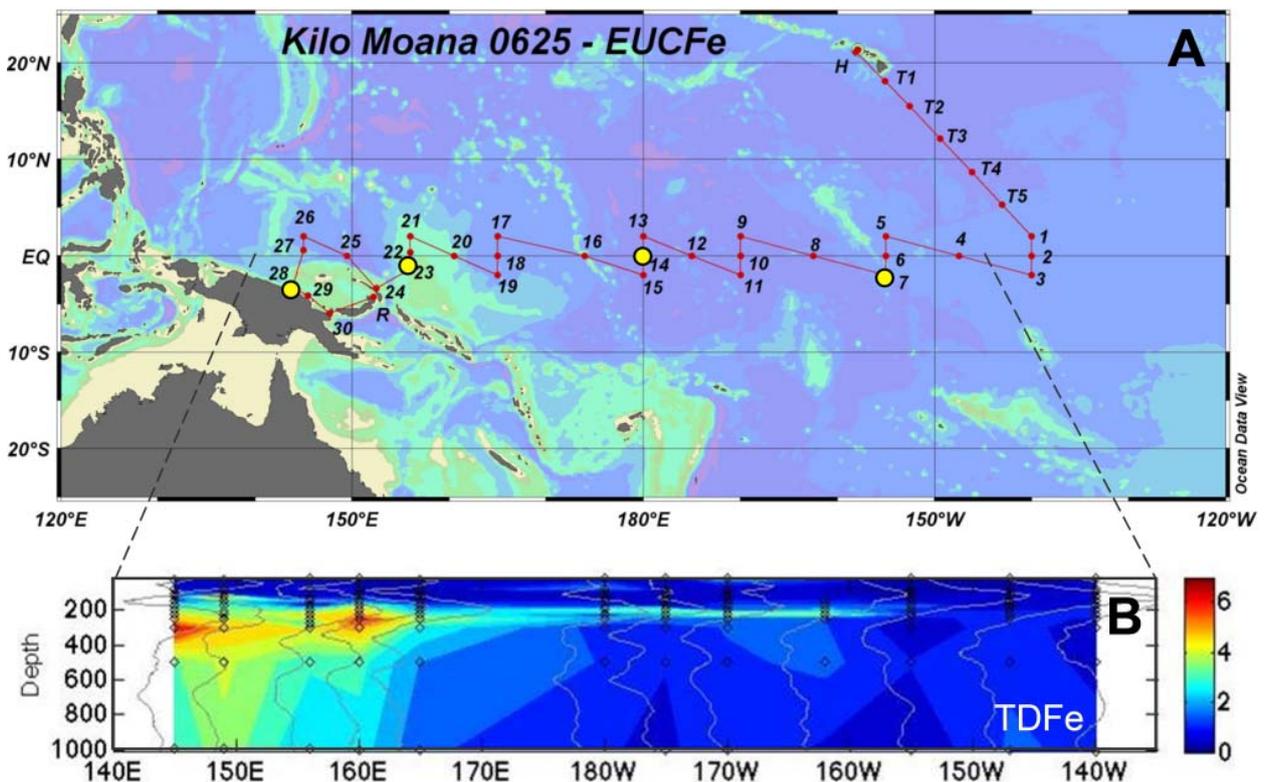


Figure 4.3 : A) Nos sites d'échantillonnage pendant la campagne EUCFe (en jaune). Les résultats relatifs aux stations 7 et 23, qui ne concernent que l'échantillon de surface, sont présentés en annexe 8. B) Concentrations en fer total dissous (TDFe) le long de l'équateur (Slemons et al., 2010).

Cette partie présente : i) une analyse du cycle isotopique du fer de cette région à partir des données de CI dans la phase dissoute et particulaire (article Radic et al., 2011 paru dans la revue EPSL), suivie de ii) quelques résultats de CI du Fe obtenus dans des aérosols prélevés lors de la campagne EUFe. Les annexes 7 et 8 reportent des résultats complémentaires acquis au cours de ma thèse. L'annexe 7 présente les profils de concentrations en Al particulaire aux stations 14 et 28 ainsi qu'une estimation de la proportion du PFe qui est d'origine lithogénique. L'annexe 8 présente la concentration et la CI du fer obtenues dans la phase dissoute et particulaire de l'eau de mer en surface aux stations 7 et 23.

2.1 Composition isotopique du Fe dissous et particulaire de la colonne d'eau dans le Pacifique équatorial

Cette section présente la publication de Radic et al. parue dans la revue « Earth and Planetary Science Letters » en avril 2011.

2.1.1 Résumé

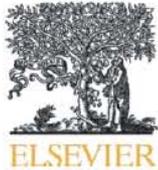
Cette étude présente 2 profils de compositions isotopiques et de concentrations en fer mesurées dans la fraction dissoute et particulaire d'échantillons d'eau de mer. Ces échantillons ont été collectés lors de la campagne EUFe, dans la région ouest et centrale du Pacifique équatorial. Les plupart des $\delta^{56}\text{Fe}$ sont exclusivement positifs (par rapport à l'IRMM-14), de +0.01 à +0.58‰ dans la fraction dissoute et de -0.02 à 0.46‰ dans la fraction particulaire. L'incertitude moyenne de la mesure, de $\pm 0.08\%$ (2σ), permet d'observer des variations de $\delta^{56}\text{Fe}$ significatives, dont les plus importantes ont lieu selon la verticale plutôt que l'horizontale. Cette tendance semble indiquer que les signatures isotopiques sont préservées sur de longues distances au sein des masses d'eau.

Les eaux de la thermocline dans la région de la Papouasie-Nouvelle-Guinée (PNG), qui sont principalement soumises à des apports sédimentaire, montrent une valeur moyenne de $\delta^{56}\text{DFe}$ de +0.37‰ ($\pm 0.15\%$, 2σ). Cette signature isotopique suggère que, dans cette région, le fer dissous serait libéré par dissolution non-réductrice des sédiments plutôt que par la dégradation bactérienne réductrice de fer qui est caractérisé par une signature en $\delta^{56}\text{DFe}$ très négative. La présence d'abondants apports fluviaux de sédiments et de puissants courants de bord ouest le long de la marge de PNG (susceptibles de remettre en suspension ces sédiments) favoriserait une telle dissolution non-réductrice. Les valeurs positives de $\delta^{56}\text{DFe}$ semblent être le résultat d'un léger fractionnement isotopique, de $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = +0.20\%$ en moyenne ($\pm 0.11\%$, 2SD), associé à la dissolution non-réductrice des sédiments terrigènes.

Entre la station PNG et la station d'océan ouvert, une soustraction importante de fer est observée dans les eaux de la thermocline et les eaux intermédiaires. Les fractionnements isotopiques associés à cette soustraction sont de faible amplitude : de $-0.30 \pm 0.31\%$ à $-0.18 \pm 0.12\%$ (2SD) pour la soustraction du DFe et de $-0.10 \pm 0.04\%$ à $-0.05 \pm 0.31\%$ (2SD) pour celle du PFe. Au niveau du maximum de chlorophylle de la station d'océan ouvert, le fractionnement isotopique associé à la consommation biologique est estimé à un $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{phyto-DFe}}$ compris entre $-0.25 \pm 0.10\%$ et $-0.13 \pm 0.11\%$ (2SD). Bien que ces estimations de fractionnement soient basées sur un jeu de données très limité et nécessitent d'être vérifiées, elles indiquent toutes des fractionnements de faible amplitude dans la colonne d'eau, ne perturbant que légèrement les signatures isotopiques délivrées par les sources de fer dans l'océan.

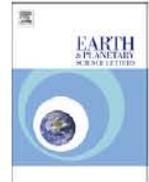
2.1.2 Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle (Radic et al., 2011)

Earth and Planetary Science Letters xxx (2011) xxx–xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Earth and Planetary Science Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/epsl

Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle

Amandine Radic^a, Francois Lacan^{a,*}, James W. Murray^b^a Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiale, CNRS / CNES / IRD / Université Toulouse III, Observatoire Midi Pyrénées, F-31400 Toulouse, France^b School of Oceanography, University of Washington, Seattle, WA, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 August 2010

Received in revised form 25 February 2011

Accepted 11 March 2011

Available online xxx

Keywords:

Iron isotopes
Equatorial Undercurrent
Papua New Guinea
equatorial Pacific
dissolved and particulate iron
biogeochemical cycle

ABSTRACT

This study presents the isotopic compositions and concentrations of dissolved and particulate iron from two seawater profiles of the western and central equatorial Pacific Ocean, sampled during the EUCFe cruise. Most of the $\delta^{56}\text{Fe}$ values are positive (relative to IRMM-14), from +0.01 to +0.58‰ in the dissolved fraction (DFe) and from -0.02 to +0.46‰ in the particulate fraction (PFe). The mean measurement uncertainty of $\pm 0.08\%$ (2SD) allows the observation of significant variations. Most of the isotope variations occur in the vertical and not in the horizontal direction, implying that each isotope signature is preserved over long distances within a water mass.

The thermocline waters of the Papua New Guinea (PNG) area, mostly influenced by sedimentary inputs, display a mean $\delta^{56}\text{DFe}$ value of +0.37‰ ($\pm 0.15\%$, 2SD). This isotopic signature suggests that the process releasing dissolved iron into the seawater in this area is a non reductive dissolution of sediments (discharged by local rivers and likely re-suspended by strong boundary currents), rather than Dissimilatory Iron Reduction (DIR) within the sediment (characterized by negative $\delta^{56}\text{DFe}$). These positive $\delta^{56}\text{DFe}$ values seem to be the result of a mean isotopic fractionation of $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}} = +0.20\%$ ($\pm 0.11\%$, 2SD) produced by the non reductive dissolution. At 0°N, 180°E, the Fe isotope signature of the Equatorial Undercurrent (EUC) waters is identical to that of the PNG station within the range of the uncertainty. This suggests that the dissolved iron feeding the EUC, and ultimately the eastern Pacific high nutrient low chlorophyll area, is of PNG origin, likely released by a non reductive dissolution of terrigenous sediments.

Significant Fe removals are observed within the thermocline and the intermediate waters between the PNG and the open ocean stations. The corresponding isotopic fractionations appear to be small, with $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{removed-SW Fe}}$ values of $-0.30 \pm 0.31\%$ to $-0.18 \pm 0.12\%$ (2SD) for DFe removal and of $-0.10 \pm 0.04\%$ to $-0.05 \pm 0.31\%$ (2SD) for PFe removal. In the chlorophyll maximum of the open ocean station, the isotopic fractionation associated with biological uptake is estimated at $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{phyto-DFe}} = -0.25 \pm 0.10\%$ to $-0.13 \pm 0.11\%$ (2SD). Although these fractionations are based on a limited dataset and need to be further constrained, they appear to be small and to limit the transformations of the iron source signatures within the ocean.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In wide regions of the ocean, phytoplankton growth does not use all of the available macronutrients. Such regions are called High Nutrient Low Chlorophyll (HNLC) areas (Southern Ocean, subarctic and equatorial Pacific Oceans). Martin (1990) hypothesized that fertilization of the Southern Ocean with iron could have increased primary production and contributed to the CO₂ drawdown observed in the last glacial maximum. This hypothesis motivated numerous studies focused on iron during the last 2 decades. Although these studies revealed that Martin's "iron hypothesis" could only explain a fraction of the last glacial maximum CO₂ drawdown (Kohfeld et al., 2005),

they confirmed the key role played by iron in the biological and chemical oceanic cycles (e.g., Boyd et al., 2007).

In seawater, iron occurs in two oxidation states, Fe(II) and Fe(III), and in a wide range of chemical species. Although Fe(III) is the least soluble form, it is the thermodynamically favored form in oxic seawaters and the most abundant. Organic ligands complex to more than 90% of the dissolved iron (DFe) and control the solubility of the dissolved pool (Johnson et al., 1997; Kuma et al., 1996; Rue and Bruland, 1995). The particulate iron pool (PFe) encompasses biogenic forms (phyto/zooplankton and non-living organic matter) and inorganic forms. All these forms interact through numerous processes like biological uptake/degradation, adsorption/desorption, and precipitation/dissolution (e.g., de Baar and de Jong, 2001; Ussher et al., 2004). Uncertainties remain about these processes, such as the effect of organic complexation on the kinetics of the phase transitions, biological uptake, scavenging and on Fe bioavailability (Ussher et al.,

* Corresponding author. Tel.: +33 561333043; fax: +33 561253205.
E-mail address: Francois.Lacan@legos.obs-mip.fr (F. Lacan).

2004). The Fe distribution in the ocean results from the balance between its sources and sinks. The only sink is the removal by settling particles whereas there are numerous potential iron sources. In the open ocean, the main DFe source was traditionally considered to be atmospheric deposition (Jickells et al., 2005). During the last decade, numerous studies suggested that sedimentary inputs also have a significant impact on the global oceanic iron budget. These include shelf iron flux measurements in benthic chambers, water column Fe concentrations measurements and modeling (e.g., Coale et al., 1996; Elrod et al., 2004; Lam and Bishop, 2008; Lam et al., 2006; Moore and Braucher, 2008; Severmann et al., 2010; Slemons et al., 2009; Tagliabue et al., 2009). Recently, hydrothermal contribution to surface DFe has been suggested to be significant, especially in the Southern Ocean (Tagliabue et al., 2010). However the relative importance of these different iron sources still remains to be quantified, in particular in HNLC areas.

Recent studies have suggested using the DFe isotope composition in the water column as a tracer of iron sources (John and Adkins, 2010; Lacan et al., 2008). The iron isotope composition is expressed by $\delta^{56}\text{Fe}$

defined as: $\delta^{56}\text{Fe} = \left[\frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}}}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}}} - 1 \right] \times 10^3$. In the following,

the values of $\delta^{56}\text{Fe}$ are reported relative to the IRMM-14 reference material (the $\delta^{56}\text{Fe}$ of igneous rocks relative to IRMM is of $+0.09 \pm 0.1\%$, 2SD; Beard et al., 2003a). The potential of this emerging tracer is notably related to the two distinct isotopic imprints of its main sources to the open ocean. $\delta^{56}\text{Fe}$ values ranging from $-3.31\% \pm 0.07\%$ to $-1.73 \pm 0.04\%$ (2SD) in coastal sediment pore waters just below the seawater interface were interpreted as reflecting bacterial iron reduction (Homoky et al., 2009; Severmann et al., 2006). In addition, benthic chamber measurements from the Oregon–Californian continental shelf display an average $\delta^{56}\text{DFe}$ value of $-2.6 \pm 1.1\%$ 2SD (Severmann et al., 2010). These studies imply that the diagenetic sedimentary source in reducing environments is likely characterized by a very negative $\delta^{56}\text{Fe}$ signature. In contrast, aerosol $\delta^{56}\text{Fe}$ values measured so far range from -0.03% to $0.24 \pm 0.08\%$ (2SD; Beard et al., 2003b; Waeles et al., 2007) which is close to the crustal value: $0.07 \pm 0.02\%$ (2SD; Poitrasson, 2006). Some studies have characterized $\delta^{56}\text{Fe}$ of other iron sources which may locally contribute to a significant flux. A few hydrothermal fluids have been measured; they display $\delta^{56}\text{Fe}$ values between -0.65 and $-0.12 \pm 0.06\%$ (2SD) in the initial fluids (Beard et al., 2003b; Rouxel et al., 2008; Sharma et al., 2001). Concerning river inputs, a range of $-0.60 \pm 0.14\%$ to $+0.36 \pm 0.06\%$ was measured in the DFe content of various fresh river waters, whereas a range of $-0.90 \pm 0.04\%$ to $0.31 \pm 0.09\%$ (2SD) was measured in the PFe (Bergquist and Boyle, 2006; de Jong et al., 2007; Escoube et al., 2009; Ingri et al., 2006). In estuarine environments, a decreasing of the $\delta^{56}\text{Fe}$ (down to -1.2%) in the DFe pool was measured during the flocculation in the Scheldt estuary (de Jong et al., 2007), whereas no significant change was observed in the North River estuary (USA), with an average value of $+0.43\%$ in the DFe pool (Escoube et al., 2009).

In addition to the diversity of these source signatures, the processes involved in the transformations between the different iron species could potentially fractionate iron isotopes and modify the $\delta^{56}\text{Fe}$ value of the DFe pool in seawater. Their influence on $\delta^{56}\text{Fe}$ still remains unclear. Although none of these processes has been directly investigated under oceanic conditions, redox conversions seem to generate the largest isotopic fractionations, leading to a Fe(II) pool enriched in light isotopes and a Fe(III) pool enriched in heavy isotopes (e.g., Johnson et al., 2008). Among the numerous studies which have estimated isotopic fractionations (corresponding to *in vitro* experiments mostly), some of them are reported below. Oxidation of Fe(II)_{aq} to Fe(III)_{aq} followed by precipitation of Fe(III)_{aq} as Fe oxides or hematite is suggested to lead to a fractionation such that $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)solid-Fe(II)aq}} \approx +0.9$ to $+3.0\%$, the dissolved Fe(II)_{aq} remaining after these processes would then be lighter than the initial DFe (Beard and Johnson, 2004; Bullen et al., 2001).

Reductive dissolution, in the presence of light and oxalate at pH = 3–5, has been shown to fractionate iron isotopes: $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(II)aq-Goethite}} = -1.7$ to 0% (dissolved Fe is lighter than the solid source; Wiederhold et al., 2006) whereas proton promoted dissolution did not show any significant isotopic fractionation (Waeles et al., 2007; Wiederhold et al., 2006). Sorption mechanisms seem to fractionate Fe isotopes such that adsorbed Fe is heavier than the initial Fe(II)_{aq}, with a $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(II)adsorb-Fe(II)aq}}$ of $+0.3$ to $+0.9\%$ for hematite and goethite respectively (Crosby et al., 2007; Johnson et al., 2008). Complexation of iron with siderophores has been shown to fractionate iron isotopes at acidic pH, yielding $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)siderophore-Fe(III)inorg}} = +0.60 \pm 0.15\%$ (Dideriksen et al., 2008). Biological uptake performed by higher plants (especially vegetables) may induce a small isotopic fractionation, incorporated iron being 0.2% heavier than the iron from soils ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{plants-soil}} \approx +0.2\%$; Guelke and Von Blanckenburg, 2007). Although these isotopic fractionations may complicate the use of the iron isotopes as a source tracer, they may help understand the iron speciation in seawater.

While numerous studies report iron isotope data in the marine environment, such as plankton tows, pore waters, aerosols, seafloor or estuaries (e.g., Bergquist and Boyle, 2006; de Jong et al., 2007; Rouxel and Auro 2010; Severmann et al., 2006), very few studies have provided $\delta^{56}\text{Fe}$ of the seawater. Coastal seawater samples with relatively high DFe concentrations display $\delta^{56}\text{DFe}$ values from -0.3% to $+0.2 \pm 0.14\%$ (2SD) in the North Sea (de Jong et al., 2007) and from $-1.82 \pm 0.03\%$ to $0.00 \pm 0.09\%$ (2SD) in the San Pedro Basin off the Californian margin (John and Adkins, 2010). For typical open ocean iron concentrations, very few DFe isotope data have been published so far. For DFe concentrations lower than 0.9 nM, ranges of values have been reported, from $+0.3$ to $+0.7 \pm 0.07\%$ (2SD) in the western Subtropical North Atlantic (John and Adkins, 2010; Lacan et al., 2010), from -0.13 to $+0.21 \pm 0.08\%$ (2SD) in the south-eastern Atlantic (Cape Basin; Lacan et al., 2008) and from -0.49 to $-0.19 \pm 0.08\%$ (2SD) in the Atlantic sector of the Antarctic zone (Lacan et al., 2010), but only 8 actual data points have been published so far to our knowledge. Only one study reports $\delta^{56}\text{Fe}$ data in the particulate fraction of the seawater and displays $\delta^{56}\text{PFe}$ from -0.3 to $+0.4 \pm 0.14\%$ (2SD) in the North Sea (de Jong et al.; 2007). Thus seawater iron isotope data are very scarce and nearly inexistent in the open ocean. This study presents the first substantial dataset of Fe isotope compositions in the ocean, with 2 profiles of concentration and $\delta^{56}\text{Fe}$ in the dissolved and particulate fractions of seawater in the upper 900 m of the water column in the western and central equatorial Pacific.

The western equatorial Pacific is a crossroads of water masses, those involved in the complex zonal circulation of the equatorial Pacific and those of the western boundary currents (Fine et al., 1994). The Equatorial Undercurrent (EUC, see Fig. 1) carries thermocline waters along the equator (Lukas and Firing, 1984) from the western boundary to the eastern equatorial Pacific HNLC area (Behrenfeld et al., 1996). Numerous studies have suggested that the EUC, which is enriched in Fe from the western part of the basin and mainly from the Papua New Guinea (PNG) area, is the main source of iron to the open equatorial Pacific Ocean (e.g., Coale et al., 1996; Mackey et al., 2002; Slemons et al., 2009). Using samples from the same cruise as this study, Slemons et al (2010) showed that there was a maximum of total dissolvable Fe associated with the EUC (consistently 50–100 m deeper than the maximum eastward velocity), and that this maximum was mainly composed of particulate Fe. The total Fe concentrations increased toward the west, also consistent with a western source. These studies therefore suggest that the EUC dynamic and its iron sources could control primary production in the eastern equatorial Pacific. However, there remains little understanding of the process releasing iron to seawater in the western Pacific.

This study intends to answer to the following questions: Do the iron isotopes confirm that the Fe exported into the EUC is from the PNG area? Can they help to identify the Fe sources to the PNG waters

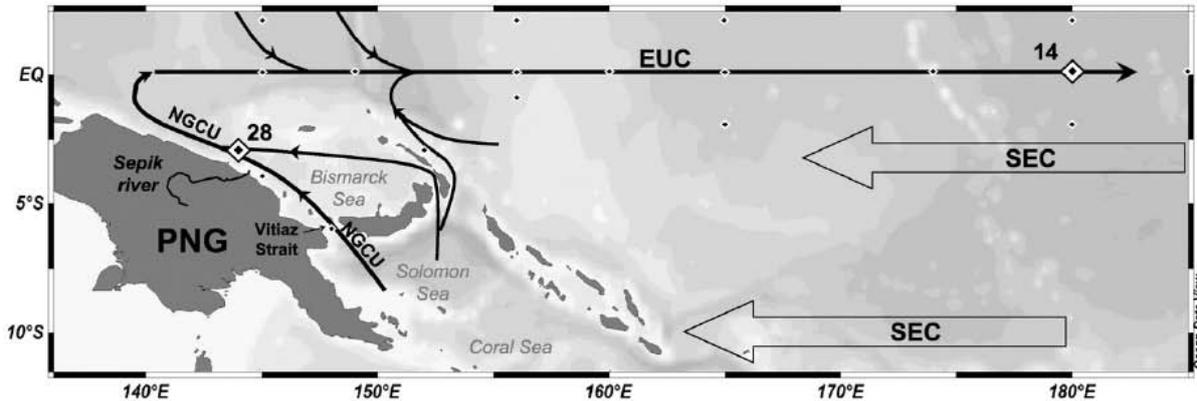


Fig. 1. Locations of stations 14 and 28 (EUCFe cruise, 2006) and main currents between 0 and 1000 m depth (adapted from Butt and Lindstrom, 1994): the South Equatorial Current (SEC), the Equatorial Undercurrent (EUC), the New Guinea Coastal Undercurrent (NGCU).

and the involved release processes? What does this new tracer teach us about the exchange processes between the different iron forms in the water column? Do these processes fractionate iron isotopes?

2. Sample location and water mass identification

The samples presented in this study were collected at two stations in the equatorial Pacific Ocean during the EUCFe cruise (R/V Kilo Moana cruise 0625; <http://www.ocean.washington.edu/cruises/Kilo-Moana2006>) in August–September 2006. The samples presented in this study were collected over a depth range of 0–900 m, at 0.0°N 180.0°E in the open ocean (station 14), and at 3.4°S 143.9°E near the PNG coast (station 28), as shown in Fig. 1. The regional circulation, simplified in Fig. 1, indicates a continuity of the intermediate and thermocline waters between both stations, from the PNG area towards the central equatorial Pacific (Butt and Lindstrom, 1994; Fiedler and Talley, 2006; Maes et al., 2007; Tsuchiya, 1991; Tsuchiya and Talley, 1996; Tsuchiya et al., 1989). Fig. 2A shows the potential temperature (θ), salinity, and potential density (σ_θ) of the water column down to 1000 m at both stations (also reported in Table 1). These hydrographic parameters allow us to identify the water masses sampled in this study, and to point out the correspondences between both stations. Two types of thermocline water masses were found in our profiles: the South Pacific Equatorial Water (SPEW), which is

characterized by a high salinity maximum at temperatures above 20 °C (e.g., Tomczak and Godfrey, 2003), was sampled at 191 m St. 28 and at 140 m St. 14, and the 13 °C water (13°CW; Tsuchiya, 1981), underneath the SPEW, was sampled at 321 m St. 28 and at 198 m St. 14. The Antarctic Intermediate Water (AAIW), characterized by a salinity minimum, was sampled at 799 m St.28 and 849 m St.14. In the following, as a first order approximation, we will assume that the AAIW, 13°CW and SPEW sampled at station 14 come from the PNG area.

3. Sampling and methods

The samples were collected with 10 L acid-cleaned Go-Flo bottles attached on a trace-metal rosette (lent by Canadian GEOTRACES, University of Victoria, Canada and assembled at the University of Washington, USA; Slemons et al., 2010). The filtration was performed within a home made plastic room pressurized with filtered air, within 4 h of collection, with 0.4 μm pore size, 90 mm diameter Nuclepore membranes, fitted in Savillex PTFE filter holders, connected with PTFE tubing to the Go-Flo bottles pressurized with filtered air. All acids mentioned in the following were double-distilled, and their Fe concentrations were measured.

The filtered seawater was acidified to pH 1.80 two years after collection, and 3 to 9 months before the beginning of the analytical

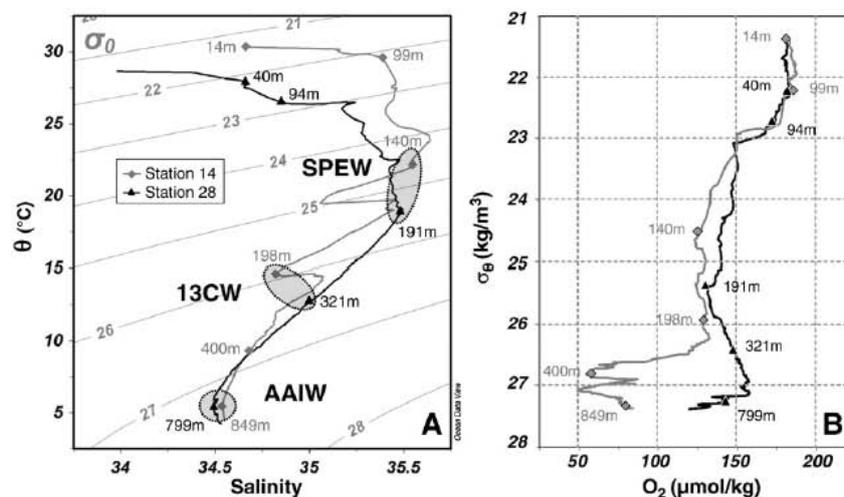


Fig. 2. A) Potential temperature (θ) – salinity diagram. Potential density (σ_θ) is shown (in kg m^{-3}). B) dissolved oxygen concentration profiles for station 14 (in grey) and station 28 (in black). The samples presented in this study are indicated by symbols and their depths are reported (in meters).

Table 1

Isotopic compositions and concentrations of dissolved and particulate Fe (from this study) and their corresponding sampling information and hydrographic parameters (from the EUCFe website, <http://www.ocean.washington.edu/cruises/KiloMoana2006/>) at stations 14 and 28 of the EUCFe cruise (2006). The 2SE is the internal precision of each isotopic composition measurement (at the 95% confidence level). The measurement uncertainty is $\pm 0.08\%$ (2SD, at the 95% confidence level) or the 2SE when the 2SE is larger than 0.08%.

GoFlo bottle	Depth (m)	θ (°C)	Salinity	[O ₂] (μmol/kg)	θ_{σ} (kg/m ³)	Water mass	Dissolved fraction			Particulate fraction			
							Replicates	[DFe] (nM)	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	2SE (‰)	[PFe] (nM)	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	2SE (‰)
<i>Station 28, cast TM56, 09/28/2006, bottom = 2256 m</i>													
10	40	27.77	34.67	181.32	22.22		–	0.89	0.53	0.06	32.19	–	–
8	94	26.51	34.87	170.82	22.77		a	0.45	0.36	0.06	4.64	–	–
							a	0.45	0.44	0.08			
							Mean	0.45	0.40				
7	191	18.9	35.49	131.45	25.42	SPEW	b	0.67	0.45	0.08	6.97	0.29	0.06
							b	0.67	0.42	0.08			
							Mean	0.67	0.43				
5	321	12.88	35.02	147.61	26.43	13°CW	–	0.77	0.29	0.06	7.78	0.05	0.07
2	799	5.48	34.50	143.18	27.22	AAIW	b	1.46	0.07	0.08	9.63	–0.02	0.09
							b	1.46	0.08	0.08			
							b	1.46	0.02	0.07			
							b	1.46	0.06	0.07			
							Mean	1.46	0.06				
<i>Station 14, cast TM28, 09/10/2006, bottom = 5260 m</i>													
12	14	30.35	34.66	183.30	21.35		–	0.06	–	–	0.41	0.26	0.07
10	99	29.41	35.39	182.62	22.22		–	0.06	0.58	0.07	0.47	0.46	0.07
8	140	22.27	35.54	125.99	24.55	SPEW	–	0.20	0.31	0.08	0.58	0.14	0.08
6	198	14.75	34.83	129.79	25.90	13°CW	a	0.54	0.39	0.10	1.39	0.14	0.07
							a	0.53	0.40	0.06			
							Mean	0.53	0.40				
4	400	9.24	34.68	57.64	26.83	AAIW	–	0.61	0.01	0.06	0.87	0.15	0.08
2	849	5.34	34.54	75.58	27.27	AAIW	a	0.57	0.22	0.04	0.51	0.27	0.09
							a	0.61	0.22	0.05			
							Mean	0.59	0.22				

a indicates that the separation into several replicates has been performed before the chemical processing whereas *b* indicates that the separation has been performed just before the analysis at the Neptune (MC-ICPMS).

chemical treatments. The dissolved fraction was processed according to the procedure briefly described by Lacan et al. (2008) and detailed by Lacan et al. (2010). Briefly this procedure consists in a pre-concentration with a NTA Superflow resin and purification with an AG1X4 anionic resin (200–400 mesh). For the entire DFe treatments, the average recovery was $91 \pm 25\%$ (2SD, $n = 55$), the blank was 2.9 ± 1.6 ng (2SD, $n = 8$).

For the particulate fraction, the filters were leached during 2 steps of 90 min at 130 °C in i) an aqua regia solution composed of 15 ml of 6 M HCl and 2.5 ml of 14 M HNO₃ and ii) the same solution with an addition of 0.5 ml of 23 M HF, as describe by Lacan et al. (in preparation). Then the solution was purified using the same procedure used for the DFe samples (Lacan et al., 2010). The total analytic blank for the PFe contributed less than 10% of the natural PFe content.

The iron isotope composition was measured with a Neptune Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICPMS) at the Observatoire Midi Pyrénées (Toulouse, France). A ⁵⁷Fe–⁵⁸Fe double spike was used to correct the isotopic ratios from the artificial isotopic fractionations. The $\delta^{56}\text{Fe}$ values were calculated relative to the average of IRMM-14 measurements bracketing each sample. The internal precision of each measurement is given by the 2SE (2SE = 2SD/ \sqrt{n} ; Table 1). The external precision was $\pm 0.08\%$ (2SD) and the $\delta^{56}\text{Fe}$ measurements were unbiased. The general performances of this method including the validation steps and the precision calculations are detailed by Lacan et al. (2010).

For this study, we performed several replicates of DFe samples at different steps of the processing (detailed in Table 1). Three samples were split into duplicates before the chemical processing and they reproduced to within $\pm 0.04\%$ (2SD) on average. Also two samples were split into replicates after the chemical processing, just before the mass spectrometric analysis, and they reproduced to within $\pm 0.05\%$ (2SD) on average. We consider that the external precision of the MC-

ICPMS measurement ($\pm 0.08\%$, 2SD) best characterizes the measurement uncertainty, excepted two analyses showing 2SE greater than the external precision (2SE = $\pm 0.09\%$) for which the uncertainty is the 2SE (see Table 1).

The double spike method provides a precise and accurate determination of the iron concentration in the sample. The mean discrepancy between replicates was 1.9% (maximum discrepancy of 6.6%).

4. Results of iron concentrations and $\delta^{56}\text{Fe}$

The dissolved iron concentrations range from 0.06 to 1.46 nM whereas the particulate iron concentrations range from 0.41 to 32.19 nM (see Fig. 3B and C and Table 1). Samples from the coastal station (28) display higher concentrations than samples from the open ocean station (14). At both stations, the PFe dominates the iron content.

At station 28, the DFe concentrations range from 0.45 (at 94 m) to 1.46 nM (at 800 m). These values are lower than the DFe concentrations reported by Mackey et al. (2002), closer to the PNG coast in the upper 150 m layer (between 1.3 and 2.6 nM). The surface sample shows a local maximum of 0.89 nM at the surface (40 m depth, in the vicinity of the chlorophyll maximum), also observed in the total acid soluble iron data by Mackey et al. (2002) and Slemons et al. (2010). At station 14 (open ocean), the DFe concentrations are very low in the upper 100 m layer (0.06 nM), then increase sharply up to 0.5 nM at 200 m depth and remain almost constant down to 800 m depth between 0.5 and 0.6 nM. This range is commonly observed in the open ocean (e.g., de Baar and de Jong, 2001; Johnson et al., 1997) and is in very good agreement with the few historical data available in the equatorial Pacific for depths shallower than 350 m, i.e., at 140°W (Coale et al., 1996) and at 90°W (Gordon et al., 1998). The PFe concentration profile displays a vertical maximum at 198 m in the lower part of the EUC, also observed by Slemons et al. (2010). Both

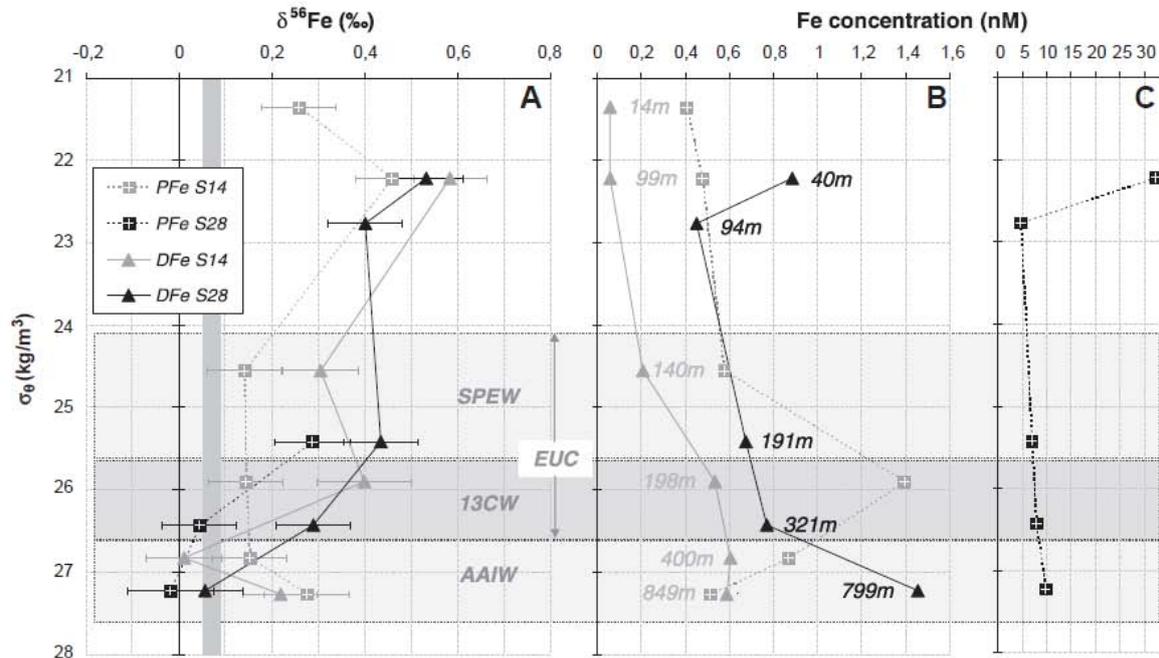


Fig. 3. $\delta^{56}\text{Fe}$ (A) and Fe concentration (B and C) in dissolved and particulate fractions of seawater from stations 14 and 28, versus potential density. In A, the vertical grey bar indicates the crustal value ($0.07 \pm 0.02\%$, 2SD; Poitrasson, 2006). In B and C, the error bar is smaller than the symbols. Depths are indicated in B next to the data points. The large grey areas locate roughly the density of the water masses (SPEW, 13CW, AAIW; see text for details) and the Equatorial Undercurrent (EUC).

present profiles have lower DFe concentrations than those of Slemmons et al. (2010). The latter range from 0.3 to 1.3 nM and 0.3 to 4.2 nM at Station 14 and 28 respectively. They were obtained by Flow Injection Analysis in similar samples (from the same cruise and the same location but collected from different casts and acidified immediately).

Fe isotope compositions are displayed as a function of potential density (σ_θ) in Fig. 3A. Both fractions show positive values of $\delta^{56}\text{Fe}$ (except one sample). They range from 0.01 to 0.58‰ in the dissolved fraction and from -0.02 to 0.46‰ in the particulate fraction. Most of the $\delta^{56}\text{Fe}$ variations occur in the vertical and not in the horizontal direction.

5. Discussion

Almost all the $\delta^{56}\text{Fe}$ values are positive. Since, there is no direct marine iron source with a clear positive signature, positive $\delta^{56}\text{Fe}$ in the seawater may be the result of fractionating processes. Considering that the largest isotopic fractionations occur during redox reactions (e.g., Johnson et al., 2008), the small $\delta^{56}\text{Fe}$ variations observed in this study suggest that redox conversions are only of minor importance in these waters.

5.1. Papua New Guinea area (station 28)

The coastal station (St. 28) is located about 30 km away from the PNG coast, in the currents from the southeast carrying south Pacific origin waters equatorwards, from 0 to 1000 m (Fine et al., 1994; Maes et al., 2007; Tsuchiya, 1991; Tsuchiya and Talley, 1996). Most of these waters have crossed the Vitiaz Strait within the New Guinea Coastal Undercurrent (NGCU; Butt and Lindstrom, 1994; Fiedler and Talley, 2006) as shown in Fig. 1.

High iron content of seawaters observed in all samples from station 28 (Fig. 3B and C) may reflect local inputs of iron since the stabilized concentrations found in the open ocean rarely reach 1 nM (e.g., de Baar and de Jong, 2001; Johnson et al. 1997). Indeed the

northern PNG area is known to be subjected to significant local inputs of iron (e.g., Mackey et al., 2002). Isotopic compositions of dissolved Nd in seawater suggested that the dissolution of PNG shelf sediments could account for the lithogenic enrichment of the oceanic waters from the surface down to 800 m depth (Lacan and Jeandel, 2001). Total dissolvable Fe data in the Bismarck Sea show that the Fe concentrations within the NGCU increase along the northern coast of PNG and suggest that this Fe may be mainly supplied by slope sediments (Mackey et al., 2002; Slemmons et al., 2010). The sediments being abundantly deposited on the shelf and slope by the local rivers (notably the Sepik river, located upstream of the station 28; see Fig. 1; Milliman and Syvitski, 1992), the sedimentary source must be linked to the riverine inputs. Although other kinds of sources could be invoked in this area, these studies emphasize the dominant role played by sediment remobilization.

The $\delta^{56}\text{Fe}$ data range from 0.06 to $0.53 \pm 0.08\%$ (2SD) in the DFe and from $-0.02 \pm 0.09\%$ to $0.29 \pm 0.08\%$ in the PFe. The PFe accounts for ~90% of the iron content. In each sample, the DFe shows higher $\delta^{56}\text{Fe}$ than the PFe. Such DFe values are not consistent with the negative signature presupposed for the sedimentary source. As reported in the introduction, the sediments were found to release DFe with $\delta^{56}\text{Fe}$ from -3.3 to -1.7% (Homoky et al., 2009; Severmann et al., 2006). These values, measured in three locations characterized by high organic carbon accumulation rates, reflect the process of bacterial dissimilatory iron reduction (DIR) within the reductive sediment and the intense redox-recycling at the interface (Homoky et al., 2009; Severmann et al., 2006, 2010). Thus, the positive $\delta^{56}\text{Fe}$ values measured in the water column of station 28 do not suggest a significant DIR source contribution and may involve another kind of sedimentary iron release. Although the most studied sedimentary input of iron is the one associated with bacterial reduction, the release of dissolved elements in oxic seawater as been evidenced (Jeandel et al., in press; Jones et al., submitted for publication). Leaching experiments of sediments (in 0.5 M HCl) from the northern PNG slope, sampled between 0 and 1200 m depth,

display a mean $\delta^{56}\text{Fe}$ value of $+0.30 \pm 0.15\%$ 2SD (compared to a mean initial $\delta^{56}\text{Fe}$ of $+0.01 \pm 0.18\%$ 2SD; Murray et al., 2010). These values match very closely the dissolved values measured in the water column of station 28 ($+0.34 \pm 0.36\%$ 2SD, averaged over the whole water column). Taken together, these arguments suggest that the process supplying DFe to the seawater could be a non reductive release by the sediments rather than bacterial DIR. The local strong currents along the shelf may maintain oxic conditions in the surface layer of the sediments and limit the impact of DIR on the water column. Moreover, very large river sediment discharges and resuspension of solid sediments occurring along the PNG coast (e.g., Kineke et al., 2000) would favor contact between the oxic seawater and the sediments. The transmissometry profile (see Fig. 5 by Slemons et al., 2010) shows turbid layers at station 28, especially between depths of 300 and 700 m, reflecting sediment re-suspension. This context, i.e., good oxygenation and resuspension of sediments, would favor a non reductive dissolution of sediment to the seawater rather than DIR. The word *dissolution* is used here and in the following in order to express a flux from the particulate to the dissolved phase, the dissolved phase being operationally defined as $<0.40 \mu\text{m}$ for this study. The precise process involved in such dissolution is not known; it may be either dissolution (in the chemical sense) or desorption.

The vertical $\delta^{56}\text{Fe}$ heterogeneity at station 28 is difficult to interpret since the $\delta^{56}\text{Fe}$ of the upstream waters are unknown. Nevertheless, some hypotheses can be proposed. The surface sample (40 m) shows a vertical maximum, especially in the particle fraction (up to 32 nM). In addition to sediment remobilisation, iron inputs from aerosol and from rivers have to be considered for the surface layer. Based on Mn and Al data and modeling, dust deposition has been suggested to be possibly responsible for the high concentrations found above 100 m (Slemons et al., 2010). The $\delta^{56}\text{DFe}$ of $+0.53\%$ at 40 m depth is, among all the samples of station 28, the most different from the range characterizing solid aerosols (from -0.03% to $0.24\% \pm 0.08\%$ 2SD observed in dusts, loess and continental aerosols; Beard et al., 2003b; Waeles et al., 2007). Assuming that the soluble iron derived from solid aerosols displays a similar signature (Waeles et al., 2007), the $\delta^{56}\text{DFe}$ at 40 m suggests that atmospheric iron inputs to the surface waters of this area are not significant. Based on Rare Earth Element patterns, river input of dissolved material from the northern PNG coast has been suggested to be responsible for about a fifth of the lithogenic inputs to the undercurrents of the Bismarck Archipelago (Sholkovitz et al., 1999). Station 28, being downstream of the Sepik River, the $\delta^{56}\text{DFe}$ in surface may also correspond to a riverine $\delta^{56}\text{DFe}$ signature (Bergquist and Boyle, 2006; De Jong et al., 2007).

At 800 m depth, in the core of the AAIW, the $\delta^{56}\text{Fe}$ is the lowest of the profile, with a value of $+0.06\%$ in DFe and -0.02% in PFe. These low $\delta^{56}\text{Fe}$ particles may be re-suspended from initially low $\delta^{56}\text{Fe}$ sediments (e.g. Yamaguchi et al., 2005) or may originate from hydrothermal activity (Rouxel et al. 2008). Actually there are numerous shallow ridges in the Bismarck Sea (e.g., Wells et al., 1999). Assuming that the bulk of the DFe is released by a non reductive dissolution of the suspended particles within the seawater, the low $\delta^{56}\text{PFe}$ could explain the low $\delta^{56}\text{DFe}$ observed. The DFe concentration of 1.46 nM at 800 m may suggest a direct input of DFe in this layer. Such low $\delta^{56}\text{DFe}$ source could be the hydrothermal activity (Beard et al., 2003b; Rouxel et al., 2008; Sharma et al., 2001).

Finally, the dominant source of iron to seawater in the PNG area is most likely a non reductive dissolution of iron from re-suspended sediments of the PNG margin. Because a contribution of other sources can not be completely rejected in surface and in the deep layer, we use the thermocline samples to characterize this new sedimentary signature. These samples display a DFe signature of $+0.37\%$ on average ($\pm 0.15\%$, 2SD, $n=3$). Assuming the steady state of the $\delta^{56}\text{PFe}$ in these samples (due to a large excess of PFe as a reactant) and that the whole DFe is released by the non reductive dissolution of the

present suspended particles, the isotopic fractionation ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe}-\text{PFe}}$) is calculated as the difference between $\delta^{56}\text{DFe}$ and $\delta^{56}\text{PFe}$ Eq. (1).

$$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe}-\text{PFe}} = \delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe}} - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{PFe}} \quad (1)$$

This leads to $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe}-\text{PFe}} = +0.20\%$ on average ($\pm 0.11\%$, 2SD, $n=2$). Such process may partly explain the positive $\delta^{56}\text{DFe}$ signature found in this study.

5.2. Thermocline waters in the EUC

The EUC is a strong eastward flowing current which crosses the whole Pacific Ocean along the equator. It is centered in the pycnocline (between 100 and 300 m depth, becoming shallower eastwards) with a maximum velocity around 1 m/s (Wyrtki and Kilonsky, 1984). The NGCU carries thermocline waters to the equator and constitutes the main source of waters to the EUC at its western end (see Fig. 1; Tsuchiya et al., 1989). As suggested by Goodman et al. (2005), over 2/3 of EUC waters at 140°W may be of southern origin.

As shown in Fig. 2A, the samples from 140 and 198 m at station 14 correspond to the same water masses as the samples from 191 and 321 m at station 28 respectively, the SPEW and the 13°CW respectively. Thus these water masses were sampled twice at two locations along their route between the PNG area and the central Pacific, being first carried by the NGCU and then by the EUC.

The $\delta^{56}\text{DFe}$ values of both water masses remain almost unchanged between stations 28 and 14 (Fig. 3A and Table 1): $\delta^{56}\text{Fe} = 0.29$ and $0.40 \pm 0.08\%$ (2SD) for the 13°CW , and $\delta^{56}\text{Fe} = 0.43$ and $0.31 \pm 0.08\%$ (2SD) for the SPEW, respectively. That is also the case for the $\delta^{56}\text{PFe}$. The constancy of the $\delta^{56}\text{Fe}$ suggests that i) the Fe found in the EUC in the central Pacific is the same as the iron found in the PNG area, and thus the PNG is the source of iron to the EUC, as already suggested by earlier studies (Lacan and Jeandel, 2001; Mackey et al., 2002; Slemons et al., 2010), and ii) that the iron isotopic signature has been preserved in the EUC. Consequently, we suggest that the PFe in the EUC at 0°N , 180°E is a residue of sediments initially re-suspended near the PNG margin while the DFe content is the result of a non reductive dissolution of these sediments.

Along this flow, a removal of iron is observed between stations 28 and 14. While the upper part of the EUC (carrying the SPEW) has been abundantly renewed due to equatorial upwelling, the lower part of the EUC (carrying the 13°CW) is not significantly diluted along the route (Tsuchiya et al., 1989) and allows observing the effect of the removal process on the $\delta^{56}\text{Fe}$. Assuming that the 13°CW sampled at station 28 is the source of the 13°CW in the lower EUC at station 14, the most likely process which removes 31% of DFe (from 0.77 to 0.54 nM) would be the adsorption of DFe on the settling particle surface (scavenging; Slemons et al., in press). Because the $\delta^{56}\text{DFe}$ difference between both locations is not significant, such removal seems not to fractionate iron isotopes. To further constrain this process, we estimated its isotopic fractionation. Assuming a Rayleigh fractionation, the isotopic fractionation associated with the DFe removal ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{rem DFe}-\text{SW DFe}}$, assumed to be constant) is quantified with Eq. (2):

$$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{rem DFe}-\text{SW DFe}} \approx (\delta^{56}\text{Fe}_{\text{SW DFe}}^f - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{SW DFe}}^{f=1}) / \ln(f) \quad (2)$$

where f is the fraction of DFe remaining in the water relative to the initial DFe concentration (69% in the present case); $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{SW DFe}}^{f=1}$ is the initial $\delta^{56}\text{DFe}$ of the seawater and $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{SW DFe}}^f$ is the $\delta^{56}\text{DFe}$ of the seawater at a given f . Eq. (2) leads to an isotopic fractionation of $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{rem DFe}-\text{SW DFe}} = -0.30 \pm 0.31\%$ (2SD). Although the large uncertainty does not allow a confident interpretation of the fractionation direction, this estimation shows that if there is an isotopic fractionation associated with scavenging of DFe from the water column, it is rather small.

In addition, 82% of the PFe is removed between stations 28 and 14, most likely by aggregation and settling of particles. As for the DFe removal, the resulting change of $\delta^{56}\text{PFe}$ is not significant. This corresponds to a potential isotopic fractionation such as $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{rem PFe-SW PFe}} = -0.05 \pm 0.07\%$ (2SD; as proceed for the DFe with Eq. (2)). This very small value is not surprising since one does not expect significant isotopic fractionation associated with such mechanisms.

5.3. Antarctic Intermediate Water (AAIW)

The AAIW reaches the equator from the South Pacific, carried by the intermediate NGCU via the PNG area (Tsuchiya, 1991; Tsuchiya and Talley, 1996). The isotopic composition of neodymium, that can be used to trace water mass pathways, also suggests that the AAIW found along the equator comes from the PNG area (Lacan and Jeandel, 2001). It will therefore be assumed in the following that the AAIW of station 28 is the source of the AAIW of station 14. The similarities of the potential temperatures and salinities of the AAIW from stations 28 and 14 support this assumption (Table 1 and Fig. 2).

The DFe concentration in the AAIW decreases significantly from 1.46 nM at station 28 to 0.60 nM at station 14 (Table 1). This corresponds to a 60% removal of the dissolved iron content. Despite this large iron removal, the $\delta^{56}\text{DFe}$ remains nearly constant, varying from $0.06 \pm 0.08\%$ (2SD) at station 28 to $0.22 \pm 0.08\%$ (2SD) at station 14. The difference of these 2 values is just significant and allows estimating the isotopic fractionation induced by the DFe removal. Eq. (2) leads to $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{rem DFe-SW DFe}} = -0.18 \pm 0.12\%$ (2SD). Such isotopic fractionation is very low and is consistent with the $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{rem DFe-SW DFe}}$ estimated in the 13°CW . This negative value means that the process would favor the removal of light iron isotopes. Assuming that such fractionation is induced by adsorption of DFe onto particles, this is not consistent with the $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(II)adsorb-Fe(II)aq}}$ of $+0.3$ to $+0.9\%$ observed by Crosby et al. (2007) during in vitro experiments. This discrepancy is likely due to the very different iron speciation of the in vitro experiment compared to that of seawater. While the Crosby et al. experiments involves mainly the Fe(II) form, the Fe in seawater occurs predominantly in the Fe(III) form and interacts actively with organic ligands.

As for DFe, there is a major PFe removal (95%) between station 28 and station 14 in the AAIW. This removal, likely due to aggregation and settling of particles, accounts for an isotopic fractionation of $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{rem PFe-SW PFe}} = -0.10 \pm 0.04\%$ (2SD; with Eq. (2)). This value is consistent with the $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{rem PFe-SW PFe}}$ estimated in the 13°CW and, once again, underlines the minor influence of the PFe removal on the $\delta^{56}\text{PFe}$ signature.

The estimation of $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{rem Fe-SW Fe}}$ in the AAIW has to be considered cautiously, keeping in mind the scarcity of the data and the assumptions involved. First, it assumes that the removal is the only process undergone by the Fe between stations 28 and 14 in the AAIW, which is not obvious for the DFe. Actually the dissolved oxygen profiles (Fig. 2B) show that the oxygen content of the AAIW decreases significantly between these two locations, and suggests that significant bacterial remineralization occurred during the transit of the AAIW (mixing is neglected). The fractionation relative to the removal of DFe expressed here is valid only if the remineralization occurring in the water column does not significantly affect DFe isotopes during the transit of this water mass. Moreover the contribution from additional iron sources along the route of the EUC cannot be excluded and could possibly explain the increase of $\delta^{56}\text{PFe}$ between stations 28 and 14.

5.4. Biological uptake in the central equatorial Pacific (0°N , 180°E , station 14)

The surface waters at station 14 are fed by the equatorial upwelling and the westward flow of the South Equatorial Current (SEC; Wyrтки and Kilonsky, 1984). The surface waters at station 14

display low DFe concentrations (0.06 nM). The flux of total iron from aerosols to the surface ocean was quantified during the cruise and found to be extremely low in this area (Shank and Johansen, 2008). In addition the $\delta^{56}\text{DFe}$ of the subsurface water (0.58‰ at 99 m depth) is significantly different from the assumed atmospheric signature, $\sim 0.1\%$ (Beard et al., 2003b; Waeles et al., 2007).

The seawater at 99 m was sampled in the chlorophyll maximum as indicated by the fluorescence profile (Fig. 4). Such a sample therefore reflects the impact of the biological uptake on the $\delta^{56}\text{Fe}$ of the surrounding seawater. This sample displays a DFe concentration of 0.06 nM and a $\delta^{56}\text{DFe}$ of 0.58‰ (Table 1). The hydrographic parameters suggest that this seawater is the result of vertical mixing between the above and underlying waters. From the salinity data (we chose the salinity which is more conservative than the temperature in surface waters at the equator, see Table 1 and Fig. 2) we estimate that this seawater is a mixture of 83% of the underlying water (SPEW at 140 m, of which DFe concentration is 0.20 nM and $\delta^{56}\text{DFe}$ is 0.31‰), and 17% of the overlying water (of which DFe concentration is 0.06 nM and $\delta^{56}\text{DFe}$ is unknown). Assuming that the mixing conserves the DFe content, it would yield a DFe concentration of 0.18 nM at 99 m (before any biological consumption), of which 96% would come from the SPEW and 4% from the surface layer. Therefore we assume that the $\delta^{56}\text{Fe}$ resulting from the mixing is the same as that in the SPEW (0.31‰). Comparison of the DFe concentration resulting from the mixing (0.18 nM) with the DFe concentration observed in the 99 m sample (0.06 nM) suggests that there is a DFe removal of 0.12 nM (two third of the initial content). Because 99 m corresponds to the chlorophyll maximum location, we assume that the DFe removal is exclusively due to biological uptake. The difference between the $\delta^{56}\text{DFe}$ resulting from the mixing (0.31‰) and the measured value in the chlorophyll maximum (0.58‰) would then allow estimating the isotopic fractionation associated with the biological uptake. Assuming steady state and that this uptake follows a Rayleigh fractionation, Eq. (2) leads to an isotopic fractionation of $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{phyto-SW DFe}} = -0.25 \pm 0.10\%$ (2SD).

Assuming that all the particles at 99 m are phytoplankton organisms, the isotopic fractionation associated with the biological uptake can also be estimated using the PFe. According a Rayleigh distillation model, the PFe can be considered either as an instantaneous product or as a total product. Assuming that the phytoplankton

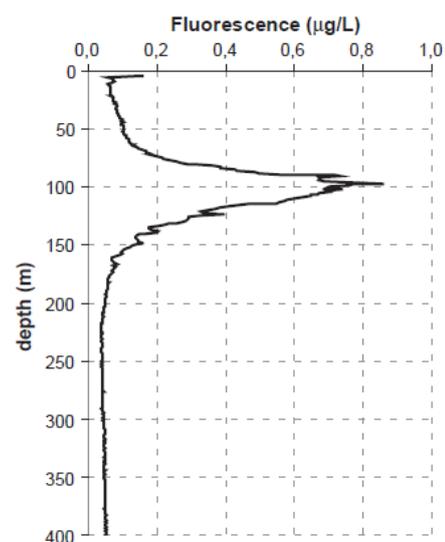


Fig. 4. Fluorescence profile measured at station 14 during EUCFe cruise (from the EUCFe website, <http://www.ocean.washington.edu/cruises/KiloMoana2006/>).

is not removed from the 99 m layer, PFe would correspond to the total product. Its isotopic composition ($\delta^{56}\text{Fe}_{\text{phyto-tot}}^f$) is defined in Eq. (3).

$$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{phyto-SWDFe}} \approx \left(\delta^{56}\text{Fe}_{\text{SWDFe}}^f - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{phyto-tot}}^f \right) \frac{(1-f)}{\ln(f)} \quad (3)$$

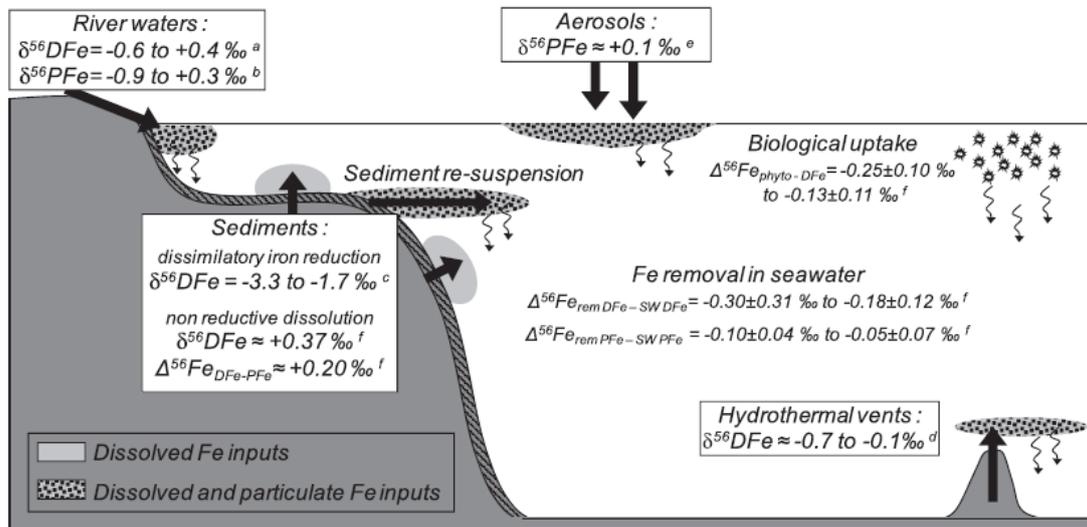
Eq. (3) leads to a $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{phyto-SWDFe}}$ of $-0.08 \pm 0.07\text{‰}$ (2SD). Although the upwelling tends to decrease the flux of settling particles, it appears unrealistic to totally neglect this flux and to consider the PFe as the total product. Assuming that the phytoplankton is consistently removed from the 99 m layer, PFe would correspond to the instantaneous product (Fe that has been taken up by phytoplankton for an infinitely short time). In this case, the isotopic fractionation is the difference between the $\delta^{56}\text{PFe}$ and the $\delta^{56}\text{DFe}$ and corresponds to a $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{phyto-SWDFe}}$ of $-0.13 \pm 0.11\text{‰}$ (2SD). This is consistent with the value deduced from the evolution of the DFe pool ($-0.25 \pm 0.10\text{‰}$). These isotopic fractionations are small and reflect that phytoplankton would favor the uptake of light iron isotopes and that the surrounding waters would get heavier as they get depleted. These values are also in agreement with the range of $|\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{phyto-DFe}}| < 0.32\text{‰}$, deduced from natural seawater samples in the southern Atlantic Ocean (Lacan et al., 2008), and with observations of isotope fractionation during Fe uptake by higher plants (Guelke and Von Blanckenburg, 2007). As better constrained isotopic fractionation induced by phytoplankton uptake in seawater will become available, the use of iron isotopes in Rayleigh distillation models could allow estimating the fraction of exported phytoplankton.

6. Conclusion

These $\delta^{56}\text{Fe}$ measurements constitute the first substantial dataset of this kind in the ocean. They come from two mid-depth profiles in the western and central equatorial Pacific Ocean. They range

from $+0.01$ to $+0.58\text{‰}$ for DFe and from -0.02 to $+0.46\text{‰}$ for PFe. The average measurement uncertainty of $\pm 0.08\text{‰}$ (2SD) allows observing significant variations within these ranges. This uncertainty is only 3% of the whole range of variations observed in seawater so far (from -1.82 to $+0.71\text{‰}$; cf. introduction), which suggests that the isotopic composition of the Fe in seawater, both in the dissolved and particulate fractions, constitutes a new sensitive tracer of the oceanic iron cycle. In particular, these data provide new information about the iron sources and cycle in the equatorial Pacific Ocean. The small $\delta^{56}\text{Fe}$ variations observed in this study suggest that the redox conversion is only of minor importance for water column processes in this area. The largest $\delta^{56}\text{Fe}$ variations occur in the vertical and not in the horizontal direction. Each water mass appears to have its own isotope composition that is preserved over long distances.

Off Papua New Guinea (3°S , 144°E), where the dominant iron source is the margin sediments, the positive $\delta^{56}\text{Fe}$ of the dissolved fraction (from $+0.06\text{‰}$ to $+0.53\text{‰}$) indicates that iron is not produced by dissimilatory iron reduction and redox cycling (characterized by a very negative $\delta^{56}\text{Fe}$) but might be released by the non reductive dissolution of sediment particles in seawater. The high sediment discharge from local rivers and the flow of strong western boundary currents along the northern coast of Papua New Guinea may remobilize the sediments and favor such dissolution. A distinct iron isotope signature is found to characterize this sedimentary source: a $\delta^{56}\text{DFe}$ of $+0.37 \pm 0.15\text{‰}$ (2SD, $n=3$) and a $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}}$ of $+0.20 \pm 0.11\text{‰}$ (2SD, $n=2$) as estimated in the thermocline waters near PNG. The general positive values of the data set emphasize the role of the non-reductive dissolution of sediments in the marine iron isotope cycle. Because there is no evidence of atmospheric, hydrothermal and direct riverine Fe inputs in our samples, we did not add new constraint on their isotopic signatures. An overview of the marine iron isotope cycle, from elements of the literature and finding of this study, is proposed in Fig. 5.



^a Bergquist and Boyle, 2006 ; De Jong et al., 2007; Escoube et al., 2009

^b Beard et al., 2003b ; Bergquist and Boyle, 2006; Ingri et al., 2006; Escoube et al., 2009

^c Severmann et al., 2006 ; Homoky et al., 2009 ; Severmann et al., 2010. These $\delta^{56}\text{Fe}$ were observed in sediment pore waters and benthic chambers in reducing environments.

^d Sharma et al., 2001 ; Beard et al., 2003b ; Rouxel et al., 2008

^e Beard et al., 2003b ; Waeles et al., 2007

^f this study

Fig. 5. Schematic representation of the iron isotope cycle in the ocean inferred from the literature and from this study. The isotopic signatures of the main iron sources to seawater are represented. Estimates of the isotopic fractionations (in $\Delta^{56}\text{Fe}$ notation) associated with biological uptake and Fe removal in the water column are also shown but they have to be considered cautiously. See the Discussion for more details.

The hydrodynamic study of the region suggests that the station 28 (off PNG) might be considered as the main source of intermediate and thermocline waters to the station 14 (0°N, 180°E). Especially for the thermocline waters carried into the EUC, the $\delta^{56}\text{Fe}$ signatures remain unchanged between these two stations, which suggests that the DFe found at 0°N, 180°E originates from the Papua New Guinea area and furthermore from the non reductive dissolution of the shelf sediments. This confirms that the iron feeding the eastern Pacific high nutrient low chlorophyll area would originate from PNG.

The dissolved and particulate Fe concentrations are found to decrease between the coastal PNG station and the dateline. Assuming that the former station is the source of the waters found at the latter station, isotopic fractionations associated with such Fe removal were assessed. They all display small values of $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{removed-SW Fe}}$: $-0.30 \pm 0.31\%$ to $-0.18 \pm 0.12\%$ for scavenging of DFe (2SD) and of $-0.10 \pm 0.04\%$ to $-0.05 \pm 0.31\%$ (2SD) for aggregation/settling of particles. The isotopic fractionation associated with phytoplankton uptake, estimated at station 14 (0°N, 180°E) in the fluorescence maximum, is found to be characterized by $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{phyto-DFe}} = -0.25 \pm 0.10\%$ to $-0.13 \pm 0.11\%$ (2SD). Phytoplankton would slightly favor the uptake of light iron, thereby making the DFe pool heavier. These estimations have to be considered cautiously and need to be further constrained. The limited extent of these fractionations within the water column may facilitate the use of iron isotopes as a tracer of DFe sources in the ocean.

This study illustrates the powerful potential of the Fe isotope composition in seawater as a new tracer of the oceanic Fe cycle, and more widely, of the oceanic biogeochemistry. In order to improve our understanding of this new tracer, we need to continue documenting the $\delta^{56}\text{Fe}$ in the ocean and in the iron sources, and to identify phase exchange processes which fractionate iron isotopes in the water column (from measurements of the dissolved and particulate phases in realistic oceanic condition). The multi-tracer approach should greatly help to clarify the complexity of the marine iron isotope cycle.

Acknowledgments

The CNRS (French National Center for Scientific Research) is thanked for supporting this study.

Comments of C. Jeandel, F. Poitrasson and an anonymous reviewer have greatly helped improve this manuscript. We greatly appreciate the efforts of the captain and crew of the Kilo Moana, and of marine technicians G. Foreman and D. Fitzgerald. C. Venchiarutti, O. Yigiterhan, J. Resing are thanked for their help with the sampling, and P. Dutrieux for his educational explanations about the local flows. We are grateful to L. Slemons, S. Severmann and J. McManus for having communicated unpublished data that helped to understand this dataset. We thank J. Chmeleff, for his efforts in fixing the numerous Neptune breakdowns, M. Grenier, for having supplied relevant retrotrajectories in the region, and also Kathy and Sarah for their everyday support during this study.

References

Beard, B., Johnson, C., 2004. Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies. *Rev. Mineral. Geochem.* 55, 319–357.

Beard, B., Johnson, C., Skulan, J., Nealon, K., Cox, L., Sun, H., 2003a. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chem. Geol.* 195, 87–117.

Beard, B., Johnson, C., Von Damm, K., Poulson, R., 2003b. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology* 31, 629–632.

Behrenfeld, M., Bale, A., Kolber, Z., Aiken, J., Falkowski, P., 1996. Confirmation of iron limitation of phytoplankton photosynthesis in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 383, 508–511.

Bergquist, B., Boyle, E., 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: weathering and transport signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248, 54–68.

Boyd, P., Jickells, T., Law, C., Blain, S., Boyle, E., Buesseler, K., Coale, K., Cullen, J., de Baar, H., Follows, M., Harvey, M., Lancelot, C., Levasseur, M., Owens, N., Pollard, R., Rivkin, R., Sarmiento, J., Schoemann, V., Smetacek, V., Takeda, S., Tsuda, A., Turner, S., Watson, A., 2007. Mesoscale iron enrichment experiments 1993–2005: synthesis and future directions. *Science* 315, 612–617.

Bullen, T., White, A., Childs, C., Vivit, D., Schulz, M., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* 29, 699–702.

Butt, J., Lindstrom, E., 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. Oceans* 99, 12503–12514.

Coale, K., Fitzwater, S., Gordon, R., Johnson, K., Barber, R., 1996. Control of community growth and export production by upwelled iron in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 379, 621–624.

Crosby, H., Roden, E., Johnson, C., Beard, B., 2007. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*. *Geobiology* 5, 169–189.

de Baar, H., de Jong, J., 2001. Distributions, sources and sinks of iron in seawater, dans: the biogeochemistry of iron in seawater. In: Turner, D., Hunter, K. (Eds.), IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, vol. 7. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, pp. 123–253.

de Jong, J., Schoemann, V., Tison, J., Becquevort, S., Masson, F., Lannuzel, D., Petit, J., Chou, L., Weis, D., Mattioli, N., 2007. Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Anal. Chim. Acta* 589, 105–119.

Dideriksen, K., Baker, J., Stipp, S., 2008. Equilibrium Fe isotope fractionation between inorganic aqueous Fe(III) and the siderophore complex, Fe(III)-desferrioxamine B. *Earth Planet. Sci. Lett.* 269, 280–290.

Elrod, V., Berelson, W., Coale, K., Johnson, K., 2004. The flux of iron from continental shelf sediments: a missing source for global budgets. *Geophys. Res. Lett.* 31.

Escoube, R., Rouxel, O., Sholkovitz, E., Donard, O., 2009. Iron isotope systematics in estuaries: the case of North River, Massachusetts (USA). *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4045–4059.

Fiedler, P., Talley, L., 2006. Hydrography of the eastern tropical Pacific: a review. *Prog. Oceanogr.* 69, 143–180.

Fine, R., Lukas, R., Bingham, F., Warner, M., Gammon, R., 1994. The western equatorial Pacific – a water mass crossroads. *J. Geophys. Res. Oceans* 99, 25063–25080.

Goodman, P., Hazeleger, W., De Vries, P., Cane, M., 2005. Pathways into the Pacific equatorial undercurrent: a trajectory analysis. *J. Phys. Oceanogr.* 35, 2134–2151.

Gordon, R., Johnson, K., Coale, K., 1998. The behaviour of iron and other trace elements during the IronEx-I and PlumEx experiments in the equatorial Pacific. *Deep Sea Res.* II 45, 995–1041.

Guelke, M., Von Blanckenburg, F., 2007. Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1896–1901.

Homoky, W., Severmann, S., Mills, R., Statham, P., Fones, G., 2009. Pore-fluid Fe isotopes reflect the extent of benthic Fe redox recycling: evidence from continental shelf and deep-sea sediments. *Geology* 37, 751–754.

Ingri, J., Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D., Widerlund, A., Andersson, P., Gustafsson, O., Forsling, W., Ohlander, B., 2006. Iron isotope fractionation in river colloidal matter. *Earth Planet. Sci. Lett.* 245, 792–798.

Jeandel, C., Peucker-Ehrenbrink, B., Jones, M., Pearce, C.R., Oelkers, E., Godderis, Y., Lacan, F., Aumont, O., Arsouze, T., in press. Ocean margins: the missing term for oceanic element budgets? *Eos*.

Jickells, T., An, Z., Andersen, K., Baker, A., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J., Boyd, P., Duce, R., Hunter, K., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P., Mahowald, N., Prospero, J., Ridgwell, A., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* 308, 67–71.

John, S., Adkins, J., 2010. Analysis of dissolved iron isotopes in seawater. *Mar. Chem.* 119, 65–76.

Johnson, K., Gordon, R., Coale, K., 1997. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Mar. Chem.* 57, 137–161.

Johnson, C., Beard, B., Roden, E., 2008. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in the modern and ancient Earth. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 36, 457–493.

Jones, M.T., Pearce, C.R., Oelkers, E.H., Jeandel, C., Eiriksdottir, E. and Gislason, S.R., submitted for publication. Suspended river material as key parameter in the global strontium cycle. *Earth and Planetary Science Letter*.

Kneke, G., Woolfe, K., Kuehl, S., Milliman, J., Dellapenna, T., Purdon, R., 2000. Sediment export from the Sepik River, Papua New Guinea: evidence for a divergent sediment plume. *Cont. Shelf Res.* 20, 2239–2266.

Kohfeld, K., Le Quere, C., Harrison, S., Anderson, R., 2005. Role of marine biology in glacial-interglacial CO₂ cycles. *Science* 308, 74–78.

Kuma, K., Nishioka, J., Matsunaga, K., 1996. Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: the influence of pH and natural organic chelators. *Limnol. Oceanogr.* 41, 396–407.

Lacan, F., 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., Radic, A., Jeandel, C., Poitrasson, F., Sarthou, G., Pradoux, C., Freydl, R., 2008. Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean. *Geophys. Res. Lett.* 35.

Lacan, F., Labatut, M., Radic, A., Jeandel, C., in preparation. Chemical composition of suspended particles in the Atlantic sector of the Southern Ocean.

Lacan, F., Radic, A., Jeandel, C., Poitrasson, F., Sarthou, G., Pradoux, C., Freydl, R., Chmeleff, J., 2010. High precision determination of the isotopic composition of dissolved iron in iron depleted seawater by double spike MC-ICPMS. *Anal. Chem.* 82, 7103–7111, doi:10.1021/ac1002504.

Lam, P., Bishop, J., 2008. The continental margin is a key source of iron to the HNLC North Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.* 35.

Lam, P., Bishop, J., Henning, C., Marcus, M., Waychunas, G., Fung, I., 2006. Wintertime phytoplankton bloom in the subarctic Pacific supported by continental margin iron. *Glob. Biogeochem. Cycles* 20.

- Lukas, R., Firing, E., 1984. The geostrophic balance of the Pacific equatorial undercurrent. *Deep Sea Res.* 1 31, 61–66.
- Mackey, D., O'Sullivan, J., Watson, R., 2002. Iron in the western Pacific: a riverine or hydrothermal source for iron in the equatorial undercurrent? *Deep Sea Res.* 1 49, 877–893.
- Maes, C., Gourdeau, L., Couvelard, X., Ganachaud, A., 2007. What are the origins of the Antarctic Intermediate Waters transported by the North Caledonian Jet? *Geophys. Res. Lett.* 34.
- Martin, J., 1990. Glacial-interglacial CO₂ change: the iron hypothesis. *Paleoceanography* 5, 1–13.
- Milliman, J., Syvitski, J., 1992. Geomorphic tectonic control of sediment discharge to the ocean – the importance of small mountainous rivers. *J. Geol.* 100, 525–544.
- Moore, J., Braucher, O., 2008. Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean. *Biogeosciences* 5, 631–656.
- Murray, J., Balistrieri, L., Paul, B., Nelson, B., Laydback, J., Brunskill, G., 2010. ⁵⁶Fe in surface sediments from the northeast margin of Papua New Guinea as a tracer for the origin of iron to the equatorial undercurrent. *EOS Trans. Am. Geophys. Union* 91 Ocean Sci. Meet. Suppl., Abstract PA35B-03.
- Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chem. Geol.* 235, 195–200.
- Rouxel, O., Auro, M., 2010. Iron isotope variations in coastal seawater determined by multicollector ICP-MS. *Geostand. Geoanal. Res.* 34, 135–144.
- Rouxel, O., Shanks, W., Bach, W., Edwards, K., 2008. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific rise 9–10 degrees N. *Chem. Geol.* 252, 214–227.
- Rue, E., Bruland, K., 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. *Mar. Chem.* 50, 117–138.
- Severmann, S., Johnson, C., Beard, B., McManus, J., 2006. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2006–2022.
- Severmann, S., McManus, J., Berelson, W., Hammond, D., 2010. The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3984–4004.
- Shank, L., Johansen, A., 2008. Atmospheric trace metal and labile iron deposition fluxes to the equatorial Pacific during EUCFe 2006. *Ocean Sci. Meet.*
- Sharma, M., Polizzotto, M., Anbar, A., 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 194, 39–51.
- Sholkovitz, E., Elderfield, H., Szymczak, R., Casey, K., 1999. Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 68, 39–57.
- Slemons, L., Gorgues, T., Aumont, O., Menkes, C., Murray, J.W., 2009. Biogeochemical impact of a model western iron source in the Pacific equatorial undercurrent. *Deep Sea Res.* 1 56, 2115–2128.
- Slemons, L., Murray, J., Resing, J., Paul, B., Dutrieux, P., 2010. Western Pacific coastal sources of iron, manganese, and aluminum to the equatorial undercurrent. *Glob. Biogeochem. Cycles* 24.
- Slemons, L., Murray, J.W., Gorgues, T., Aumont, O., Menkes, C., in press. Retention and loss of upwelled nutrients in the equatorial Pacific Ocean: Nitrate, silicate, and iron cycling in a global biogeochemical model. *J. Mar. Res.*
- Tagliabue, A., Bopp, L., Aumont, O., 2009. Evaluating the importance of atmospheric and sedimentary iron sources to Southern Ocean biogeochemistry. *Geophys. Res. Lett.* 36.
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J., Bowie, A., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., Jeandel, C., 2010. Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nat. Geosci.* 3, 252–256.
- Tomczak, M., Godfrey, J.S., 2003. *Hydrology of the Pacific Ocean, Regional Oceanography: an Introduction*, 2nd improved edition. Daya Publishing House, Delhi, pp. 137–156.
- Tsuchiya, M., 1981. The origin of the Pacific equatorial 13°C water. *J. Phys. Oceanogr.* 11, 794–812.
- Tsuchiya, M., 1991. Flow path of the Antarctic Intermediate Water in the western equatorial South-Pacific Ocean. *Deep Sea Res.* II 38, S273–S279.
- Tsuchiya, M., Talley, L., 1996. Water-property distributions along an eastern Pacific hydrographic section at 135°W. *J. Mar. Res.* 54, 541–564.
- Tsuchiya, M., Lukas, R., Fine, R., Firing, E., Lindstrom, E., 1989. Source waters of the Pacific equatorial undercurrent. *Prog. Oceanogr.* 23, 101–147.
- Ussher, S., Achterberg, E., Worsfold, P., 2004. Marine biogeochemistry of iron. *Environ. Chem.* 1, 67–80.
- Waeles, M., Baker, A., Jickells, T., Hoogewerff, J., 2007. Global dust teleconnections: aerosol iron solubility and stable isotope composition. *Environ. Chem.* 4, 233–237.
- Wells, M., Vallis, G., Silver, E., 1999. Tectonic processes in Papua New Guinea and past productivity in the eastern equatorial Pacific Ocean. *Nature* 398, 601–604.
- Wiederhold, J., Kraemer, S., Teutsch, N., Borer, P., Halliday, A., Kretzschmar, R., 2006. Iron isotope fractionation during proton-promoted, ligand-controlled, and reductive dissolution of goethite. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3787–3793.
- Wyrtki, K., Kilonsky, B., 1984. Mean water and current structure during the Hawaii–Tahiti shuttle experiment. *J. Phys. Oceanogr.* 14, 242–254.
- Yamaguchi, K., Johnson, C., Beard, B., Ohmoto, H., 2005. Biogeochemical cycling of iron in the Archean–Paleoproterozoic Earth: constraints from iron isotope variations in sedimentary rocks from the Kaapvaal and Pilbara Cratons. *Chem. Geol.* 218, 135–169.

2.2 CI du Fe dans les Aérosols du Pacifique équatorial

Des échantillons d'aérosols et de pluies ont été collectés à bord du Kilo Moana pendant la campagne EUCFe. Le prélèvement des aérosols est détaillé à la section 2.2 du chapitre 2. Les différentes régions échantillonnées, représentées à la figure 4.4 A, sont les régions du Pacifique Nord, du Pacifique équatorial et de la mer de Bismarck.

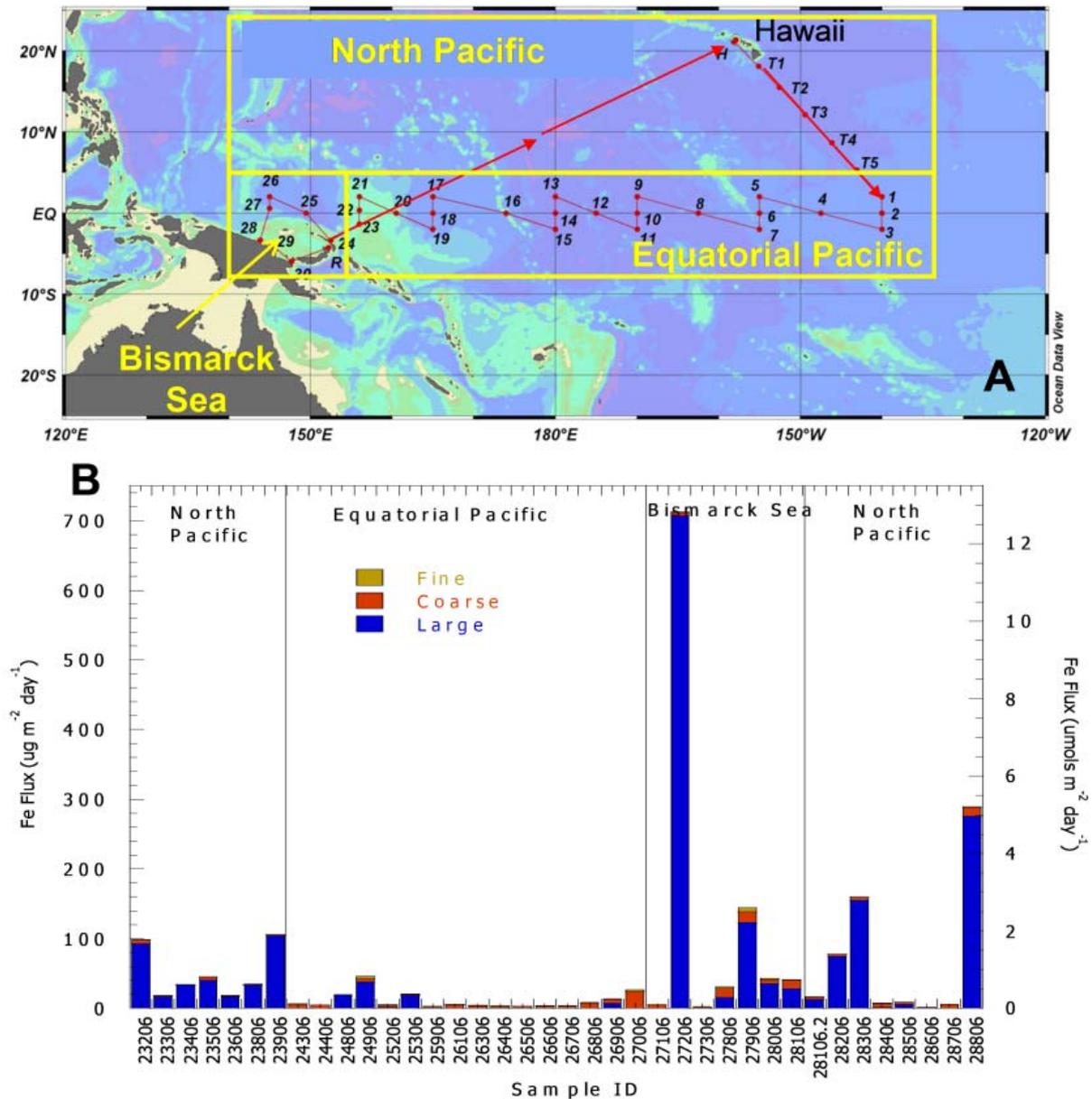


Figure 4.4 : A) Carte de collecte des aérosols pendant EUCFe en B) flux de fer total estimé dans les échantillons d'aérosols correspondant (Johansen et al., en préparation). L'abscisse du graphique B est une échelle temporelle (en jours Julien). Les différentes régions échantillonnées sont 1) la région du Pacifique Nord, échantillonnée entre Hawaii et la station 1, 2) le Pacifique équatorial, échantillonné entre les stations 1 et 23, et 3) la mer de Bismarck, échantillonnée entre les stations 24 et 30 et 4) à nouveau le Pacifique équatorial sur le chemin du retour entre 5°N et Hawaii.

Les régions dans lesquelles ont été prélevés ces aérosols, replacées à l'échelle globale, seraient peu exposées aux dépôts de poussières désertiques (type de dépôt atmosphérique supposé prédominant pour l'océan) : Jickells et al. (2005) estiment que moins de 0.2 g/m²/an de poussières s'y déposerait alors qu'en Atlantique tropical le flux serait supérieur à 5 g/m²/an (figure 1.3). A partir des échantillons d'aérosols, Johansen et al. (en préparation) ont estimé le flux de fer atmosphérique se déposant sur la surface océanique au cours de la campagne. La figure 4.4 B, qui représente le flux total de fer issu du dépôt sec, montre que les apports atmosphériques dans le Pacifique équatorial sont très faibles, presque toujours inférieurs à 5 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$, alors qu'ils peuvent atteindre 700 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ ponctuellement en mer de Bismarck.

Nous avons pu réaliser les mesures de compositions isotopiques de fer dans quelques-uns des échantillons collectés (12 en tout). Nos échantillons correspondent aux particules >1 μm , qui englobe l'ensemble des tailles de particules à l'exception des modes fins et ultra-fins. Le blanc correspondant à l'échantillonnage et à l'attaque du filtre a été estimé à 47ng, cette quantité correspond à l'un des deux blancs réalisés (le second a été jugé contaminé de manière improbable). Ce blanc reste cependant très élevé alors que les quantités de fer échantillonnées peuvent être aussi faibles que 20ng. Après élimination des échantillons dont la proportion du blanc est trop importante et ceux pour lesquels la mesure de CI du Fe a échoué, il nous reste 3 échantillons, dont la contribution du blanc représente entre 7 et 25% de l'échantillon. Leurs valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ reportées à la table 4.2 sont : 0.30 et 0.46 \pm 0.08‰ dans le Pacifique Nord et 0.47 \pm 0.08‰ dans la mer de Bismarck. Les deux blancs réalisés présentant des CI relativement proches de celles des échantillons (0.36 \pm 0.08‰, 2 σ , n=2), nous n'avons pas jugé nécessaire de corriger les valeurs trouvées de sa composition isotopique. La CI moyenne de nos aérosols serait donc de 0.40 \pm 0.19‰ (2 σ).

Table 4.2 : Résultats de CI du Fe dans 3 échantillons d'aérosols collectés pendant EUCFe.

échantillons	secteur	quantité de fer (ng)	proportion du blanc de 47ng	volume d'air filtré (m3)	[PFe] (ng/m ³ d'air)	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	2SE (‰)
23506	Pacifique nord	680	7%	91,40	7,44	0,30	0,05
27806	mer de Bismarck	185	25%	9,20	20,01	0,47	0,08
28406	Pacifique nord	194	24%	36,40	5,34	0,46	0,08

Or il était admis que la signature de fer atmosphérique présentait une CI du Fe similaire à la croûte. L'inventaire des CI de Fe susceptibles de rendre compte des dépôts atmosphériques dans la littérature (dans des aérosols, loess et sols désertiques) a été fait à la section 3.3.1 du chapitre 1. Les valeurs de CI de Fe vont de -0.03 à 0.24‰. Nos résultats présentent les valeurs les plus positives jamais mesurées. Elles sont cependant proches de la limite haute des valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ reportées (Beard et al., 2003b).

Le jeu de données de la littérature est encore insuffisant pour pouvoir prétendre être représentatif des dépôts atmosphériques moyens et de leur variabilité (cf. table 1.1). Les plus gros inconvénients de ce jeu de données sont qu'il concerne presque exclusivement des dépôts continentaux, que leur distribution spatiale est inégalement répartie, et que trop peu d'importance est attachée à la nature de l'échantillon (un sol et une suie sont-ils comparables ?). Nos échantillons font partie des rares qui correspondent véritablement à des aérosols (beaucoup concernent des échantillons déposés : sol, loess) et qui ont été collectés au dessus de l'océan (seulement 4 échantillons sur 80 répertoriés correspondait au milieu marin). Une variabilité plus large qu'auparavant reportée n'est donc pas du tout surprenante. D'autant plus que les phénomènes qui interviennent sur les aérosols atmosphériques présentent eux aussi une très grande variabilité (chapitre 1, section 2.1.1). On a vu que la chimie des aérosols (et

potentiellement leur CI) dépend d'une multitude de paramètres tels que : le temps exposé aux rayons lumineux, le temps exposé en phase humide, et donc l'humidité relative, l'altitude et le temps de transport, etc. Les résultats préliminaires de compositions multi-élémentaires de nos échantillons (non présentés) montrent une tendance lithogénique peu prononcée, tendance en accord avec les résultats de Shank et Johansen (soumis). Ces aérosols ne correspondent donc probablement pas à ce qui est communément appelé les poussières et représentent plutôt un autre type d'aérosol en terme d'apport de fer à l'océan. Notons que la région du Pacifique Ouest présente des volcans en activités qui peuvent aussi ponctuellement être une source d'aérosols, de nature différente des poussières d'origine désertique.

Ainsi, ces données de CI du Fe dans des aérosols témoignent d'une valeur moyenne alourdie et d'une variabilité plus importante qu'auparavant admises pour la source atmosphérique. Même en supposant que nos aérosols ne sont pas représentatifs des principaux apports de fer à l'océan, une réévaluation de la signature atmosphérique est indispensable pour notre étude. Pour la suite, nous considérerons donc que la source atmosphérique de Fe peut avoir une signature comprise entre la valeur crustale et 0.5‰ environ.

3. OCEAN AUSTRAL

3.1 Secteur Atlantique de l'océan Austral : Campagne BONUS GoodHope

3.1.1 Présentation zone d'étude et projet BONUS GoodHope

L'océan Austral représente la plus vaste zone HNLC de l'océan mondial (figure 4.1). Plusieurs études de fertilisations artificielles in situ dans l'océan Austral ont permis d'y vérifier localement la limitation en fer de la production primaire (Boyd, 2002 ; Coale et al., 2004 ; de Baar et al., 2005 ; Boyd et al., 2007).

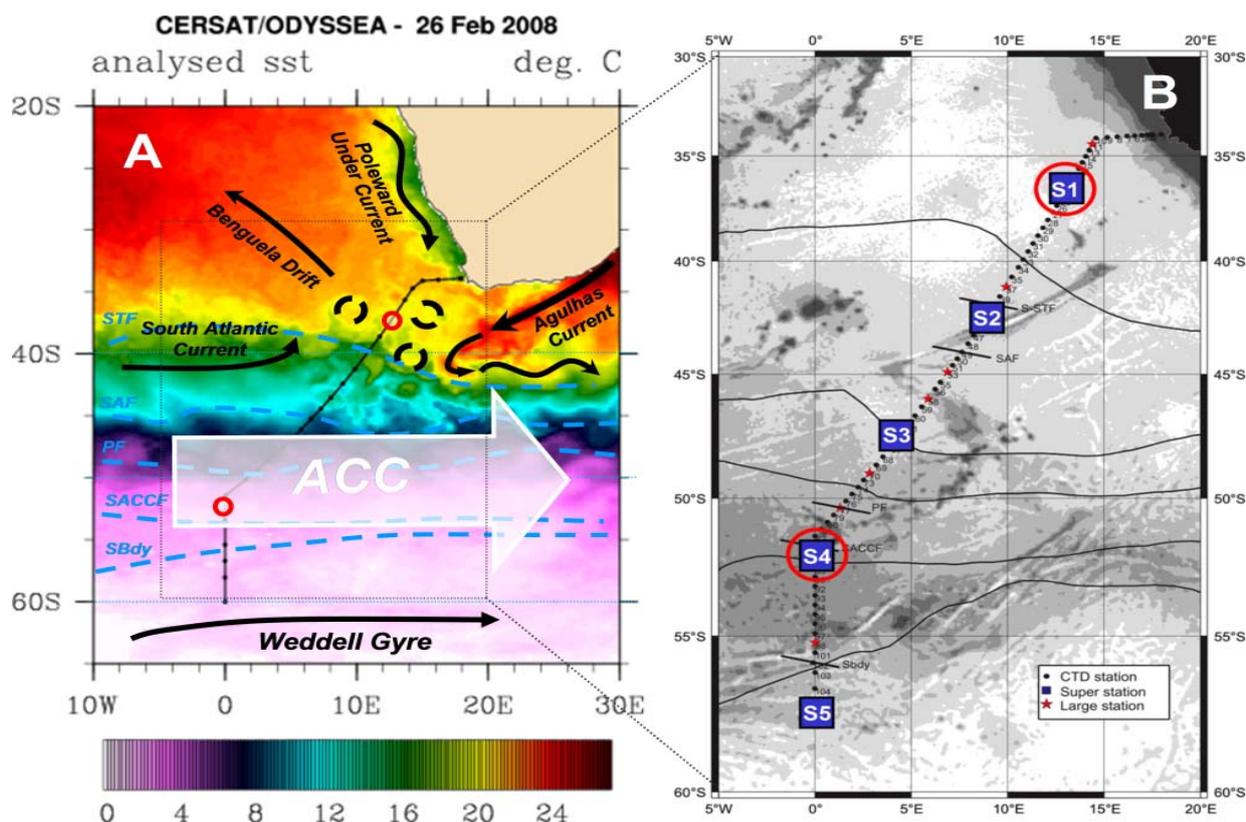


Figure 4.5 : A) carte de température de surface avec les principaux éléments de la circulation indiqués par des flèches, d'après Richardson et al. (2003). En bleu sont localisés grossièrement les fronts de l'ACC. B) carte de l'échantillonnage au cours de la campagne BONUS-GoodHope 2008 (BGH). La position réelle des fronts lors de la campagne est repérée sur la trajectoire du bateau par des segments noirs, d'après les critères d'Orsi et al. (1993). S-STF=front subtropical sud, SAF=front subantarctique de l'ACC, PF=front polaire, SACCF=front sud du courant ACC (courant circumpolaire antarctique), Sbdy= limite sud de l'ACC (« southern boundary »). Les stations entourées en rouge sont celles qui correspondent à nos mesures (super stations S1 et S4).

La campagne BONUS-GoodHope (coordonnée par Sabrina Speich et Marie Boye, notée BGH dans la suite) a eu lieu du 8 février au 24 mars 2008 à bord du R/V Marion Dufresne II, dans le secteur Atlantique de l'océan Austral. Les prélèvements ont été réalisés depuis la côte de Cape Town (34°S) jusqu'à 57°S, entre 20°E et 0° comme le montre la carte d'échantillonnage de la figure 4.5. Ce parcours englobe des provinces océaniques à propriétés hydrologiques et biogéochimiques contrastées.

Les figures 4.5B et 4.6 indiquent la position des nombreux fronts rencontrés sur la trajectoire de la campagne. Ces fronts correspondent à de forts gradients de salinité ou de température en surface ou sub-surface. Le front subtropical sud (S-STF) délimite le domaine sub-tropical, au nord, soumis au courant des Aiguilles qui longe la côte est sud-africaine et libère des tourbillons anticycloniques (anneaux des Aiguilles) lorsqu'il franchit le cap de Bonne Espérance (Lutjeharms et VanBallegooyen, 1988 ; VanBallegooyen et al., 1994). Entre le front sub-tropical sud (S-STF) et la limite sud de l'ACC (Sbdy) se trouve le domaine du courant circumpolaire antarctique (ACC). Ce courant s'écoule d'ouest en est tout autour de l'Antarctique, sur une surface horizontale de plus de 10° de latitude et sur presque toute la profondeur de la colonne d'eau. Avec un débit record, ce courant est le seul sur le globe à déplacer de tels volumes d'eau.

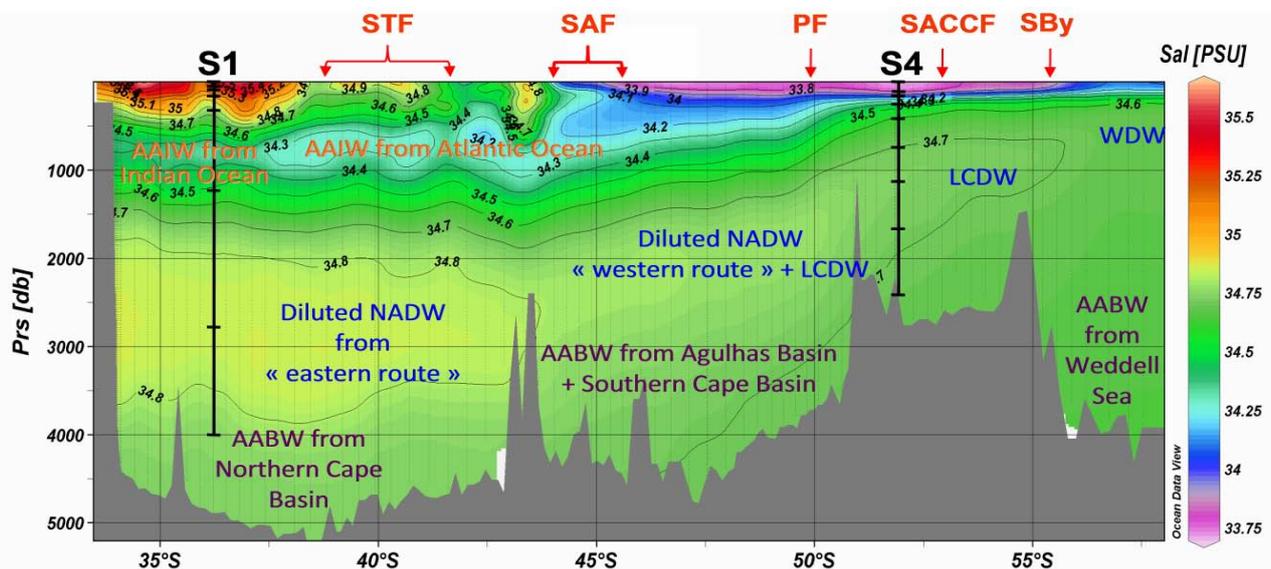


Figure 4.6 : Section de salinité le long de la trajectoire de la campagne BGH. Les fronts sont repérés en rouge. Les minima de salinité avoisinant les 34.3 PSU entre ~500 et 1000m localisent l'AAIW (eau intermédiaire antarctique) et les maxima de salinité en dessous de ces profondeurs localisent les eaux profondes : la NADW au nord de la section (eau profonde nord Atlantique) et la LCDW plus au sud (eau profonde circumpolaire inférieure). En dessous de l'eau profonde à plus de 3000m se trouve l'AABW (l'eau de fond antarctique). Ces AAIW, NADW et AABW ne proviennent pas toujours des mêmes bassins ou régions océaniques, comme annoté sur la figure (cf. figure 5.14). D'après Speich, Arhan, Gladyshev, Rupolo (rapport post campagne BGH).

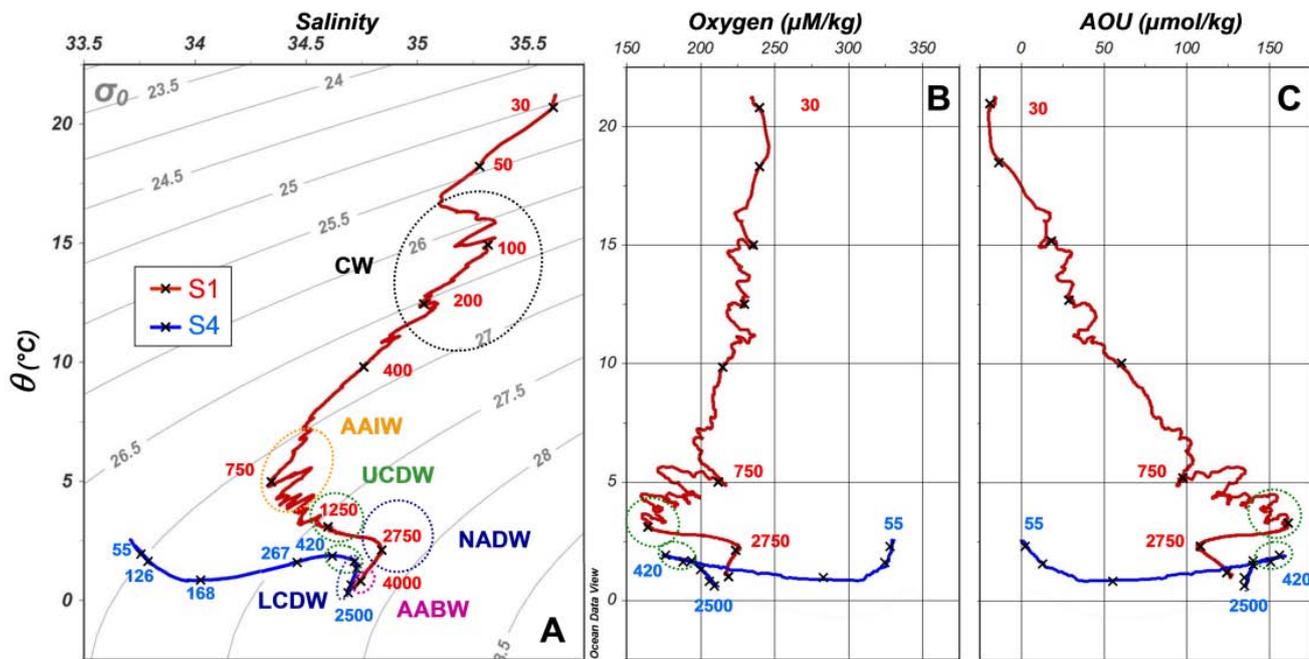


Figure 4.7 : A) Diagramme de température potentielle – salinité – densité potentielle pour les stations S1 et S4 de BGH. B) Diagramme de température potentielle – oxygène dissous et C) AOU (Apparent Oxygen Utilisation). Chacun de nos échantillons est repéré par une croix, dont la profondeur est reportée en étiquette (en m). CW = eaux centrales, AAIW = eaux antarctiques intermédiaires, UCDW = eaux profondes circumpolaires supérieures, LCDW = eaux profondes circumpolaire inférieures, NADW = eaux profondes nord atlantique, AABW = eaux de fond antarctique.

Le diagramme $\theta - S - \sigma_{\theta}$ de la figure 4.7 (respectivement température potentielle, salinité et densité potentielle) nous permet d'identifier les masses d'eau échantillonnées à S1 et S4 (l'échantillonnage est repéré par des croix sur la figure). Certaines de ces masses d'eau sont aussi repérables sur la section de salinité de la figure 4.6. Dans le domaine subtropical (S1) on distingue l'eau centrale (CW) dont la salinité est supérieure à 34.5 et la température potentielle supérieure à 10°C, qui proviendrait de l'océan Indien (Boebel et al., 2003). En dessous se trouve l'eau antarctique intermédiaire (AAIW) qui présente un minimum de salinité. A la S1, le minimum de salinité est supérieur à 34.3, ce qui, d'après Gordon et al. (1992), indique qu'il s'agit de l'AAIW qui a longé la marge est sud-africaine via le courant de Aiguilles. Au niveau du minimum d'oxygène visible aux figures 4.7B et 4.8 vers 1200m se trouve l'eau profonde circumpolaire supérieure (UCDW). Comme l'AAIW sus-jacente, elle serait apportée par le courant des Aiguilles. Vers 2000-3000m, le maximum de salinité (visible sur la section) indique la présence de l'eau profonde nord atlantique (NADW). A S1, cette NADW proviendrait du sous-courant s'écoulant vers le sud le long de la marge ouest sud-africaine (Anbar et al., 2000). En dessous de 3500m environ se trouve l'AABW qui s'écoule sur le fond depuis la mer de Weddel. L'écoulement de ces masses d'eau est schématisé à la figure 4.9. Plus au sud dans le domaine ACC, la distribution des masses d'eau est souvent différente. Dans le cas de S4, on n'observe plus l'AAIW, mais seulement l'UCDW vers 400m, elle-même au-dessus de l'eau profonde circumpolaire inférieure (LCDW) dont le cœur se trouve vers 1200m, au niveau du maximum de salinité. Ces deux masses d'eau font partie intégrante de l'ACC. Concernant la couche de surface, en domaine subtropical celle-ci est très stratifiée avec une couche de mélange fine, alors qu'en domaine ACC, la ML est épaisse (~100m à S4, profil de densité à la figure 4.8).

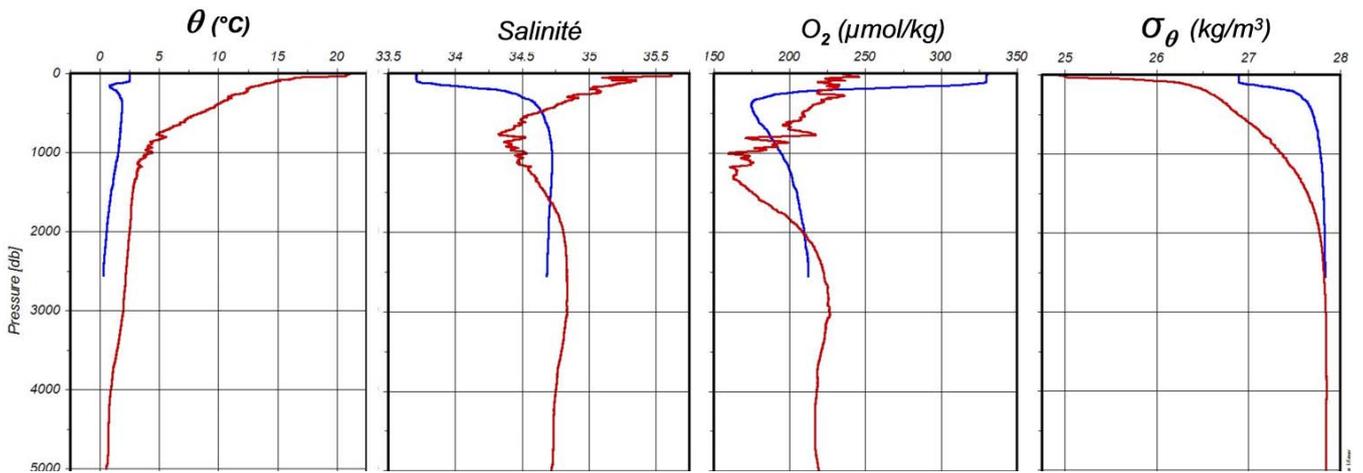


Figure 4.8 : De gauche à droite, profils de température potentielle, salinité, oxygène dissous et densité potentielle pour les stations S1 (en rouge) et S4 (en bleu).

D'un point de vue biogéochimique, on distingue : un domaine soumis à des apports continentaux (par les courants côtiers notamment) qui correspond au domaine subtropical, un domaine de type océan ouvert, qui correspond au domaine ACC, situé loin des sources continentales et dont la production primaire est limitée par les très faibles quantités en éléments traces disponibles, et le domaine de Weddel plus au sud que nous n'étudierons pas dans le cadre de cette thèse.

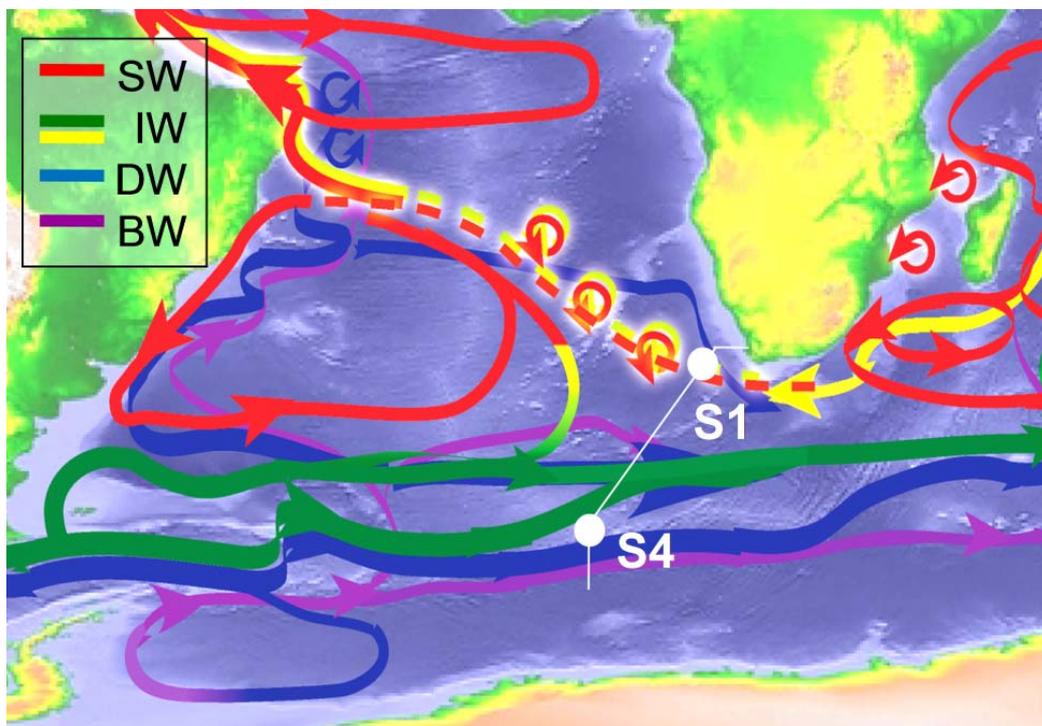


Figure 4.9 : Carte des courants en Atlantique Sud et océan Austral. Les flèches rouges correspondent aux courants de surface, les verts et jaunes, aux eaux intermédiaires (AAIW), les bleues, aux eaux profondes (NADW, LCDW, WDW), et les violettes, aux eaux de fond (AABW). D'après Speich et al. (2010).

3.1.2 Résultats de concentrations et $\delta^{56}\text{Fe}$ dans la fraction dissoute et particulaire

La table 4.3 présente les résultats de concentrations et de compositions isotopiques de Fe (en $\delta^{56}\text{Fe}$) pour les fractions dissoutes (DFe) et particulaires (PFe), ainsi que les principaux paramètres hydrologiques correspondant aux profondeurs échantillonnées à S1 et S4. Les profils sont représentés figure 4.10.

Les concentrations en DFe (notées [DFe]) sont comprises entre 0.05 et 0.72nM et les concentrations en PFe (notées [PFe]), entre 0.11 et 4.11nM. Pour chacune des fractions, le profil de S1 est plus enrichi en fer que celui de S4. La proportion du PFe, représentée à la figure 4.11B, correspond au rapport de concentration du PFe et du Fe_{tot} en considérant que $\text{Fe}_{\text{tot}} = \text{DFe} + \text{PFe}$. A la station S1, les concentrations en PFe sont supérieures à 1.5 nM en dessous de 750m, avec une valeur avoisinant 1.7nM à 750m, 1250m et 2750m et un maximum de 4.11nM à 4000m. On observe aussi un pic à 2.25nM de la concentration en PFe à 200m. En parallèle, les concentrations de DFe sont maximales en dessous de 750m, avec des valeurs de 0.6-0.7nM, sans augmentation à 4000m. A S4, les concentrations en PFe suivent de très près les concentrations en DFe. En effet, le rapport des concentrations PFe/DFe est de l'ordre de 1 à presque toutes les profondeurs sauf au-dessus de 200m et près du fond où le PFe représente plus de 50%. De façon contrastée, le PFe représente entre ~70 et 90% du Fe_{tot} à la station S1. Il n'y a qu'en surface où la contribution du PFe est semblable aux deux stations (70%).

Les compositions isotopiques de fer dans les fractions dissoutes (CI du DFe) et particulaires (CI du PFe) varient entre -0.71 et 0.27‰ et entre -0.04 et 0.17‰ aux stations S4 et S1 respectivement. L'intervalle de valeurs dans la phase dissoute est presque 5 fois plus important que celui des particules. La moyenne des CI de PFe est de 0.06‰ (soit la valeur crustale) et la dispersion est très faible, de $\pm 0.11\%$ (2σ) alors que pour les CI du DFe la moyenne est de $-0.16 \pm 0.63\%$ (2σ), significativement sous la valeur crustale. Les CI du PFe dans la limite de l'incertitude sont presque toutes indistinctes de la valeur crustale et souvent indistinctes les unes des autres. Les CI du DFe à S4 sont bien plus faibles qu'à S1 où seulement deux échantillons présentent des valeurs négatives. L'écart entre le $\delta^{56}\text{PFe}$ et le $\delta^{56}\text{DFe}$, noté $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$, est représenté à la figure 4.11A ($E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})} = \delta^{56}\text{DFe} - \delta^{56}\text{PFe}$). A la station S4 le $\delta^{56}\text{Fe}$ est toujours plus léger dans le DFe que dans le PFe, surtout entre 100 et 500m, alors qu'à S1 cette tendance n'est pas systématique. A la S1 le DFe est plus léger que le PFe entre 500 et 1500m, plus lourd à 400m et en dessous de 1500m, et quasiment identique en surface.

Table 4.3 : Résultats de concentrations de Fe et de compositions isotopiques pour les fractions dissoutes et particulaires, ainsi que les données de température potentielle, salinité, oxygène dissout et densité potentielle pour les échantillons d'eau de mer collectés lors de la campagne BONUS GoodHope (2008). L'incertitude des $\delta^{56}\text{Fe}$ correspond au 2SE quand celui-ci est supérieur à la reproductibilité externe (soit 0.08‰ pour le $\delta^{56}\text{Fe}$). ND signifie que ces données ne sont pas encore disponibles. Les répliqués a,b,c sont des répliqués « chimie » et les répliqués 1,2,3 sont des répliqués « MC-ICPMS » (cf. section 1.2 de ce chapitre).

Cast	GoFlo	prof (m)	θ (°C)	Salinité	$[\text{O}_2]$ ($\mu\text{mol/kg}$)	σ_θ (kg/m^3)	identification des masses d'eau	FRACTION DISSOUE			FRACTION PARTICULAIRE					
								type de répliqués	[DFe] (nM)	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	2SE (‰)	type de Répliqués	[PFe] (nM)	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	2SE (‰)	
Super 1, station 18, Cast goflo 8 & 10, 02/22/2008, fond = 4920m																
8	10	30	20,78	35,62	239,50	25,02		a	0,18	0,06	0,06	-	0,48	0,09	0,09	
								b	0,17	0,02	0,11					
								moyenne	0,18	0,04						
8	50	17,97	35,25	35,25	237,20	25,47		-	0,31	0,18	0,06	-	0,95	0,17	0,06	
7	100	14,94	35,32	35,32	226,00	26,23	CW	-	0,25	0,10	0,06	-	1,03	0,04	0,06	
6	200	12,36	35,01	35,01	229,30	26,53	CW	-	0,29	0,09	0,05	-	2,25	0,09	0,09	
5	400	9,82	34,76	34,76	215,50	26,79		-	0,36	0,21	0,06	-	1,32	0,06	0,10	
4	750	5,06	34,35	34,35	214,30	27,15	AAIW	1	0,59	-0,18	0,05	-	1,91	0,02	0,08	
								2	0,59	-0,16	0,05					
								moyenne	0,59	-0,17						
3	1250	3,12	34,56	34,56	165,00	27,53	UCDW	a	0,60	-0,13	0,05	-	1,78	0,04	0,06	
								b	0,60	-0,11	0,06					
								moyenne	0,60	-0,12						
2	2750	2,09	34,84	34,84	224,90	27,83	NADW	a	0,70	0,26	0,05	-	1,53	0,09	0,07	
								b	0,75	0,28	0,07					
								moyenne	0,72	0,27						
1	4000	0,94	34,75	34,75	218,00	27,87	AABW	a	0,59	0,20	0,07	1	4,11	0,09	0,05	
								b1	0,57	0,22	0,05	2	4,11	0,09	0,07	
								b2	0,57	0,20	0,05	3	4,11	0,07	0,09	
								moyenne	0,58	0,21		moyenne	4,11	0,08		
Super 4, station 62, cast goflo 31 & 32, 03/11/2008, fond = 2570m																
32	9-10	55	2,54	33,71	329,70	26,90		-	0,05	-0,07	0,06	1	0,11	0,00	0,08	
												2	0,11	0,08	0,06	
												3	0,11	0,07	0,10	
												moyenne	0,11	0,05		
												-	0,11	ND	ND	
7-8	126	1,64	33,79	33,79	326,60	27,03		-	0,05	-0,17	0,06	-	0,24	0,10	0,11	
6	168	0,86	34,04	34,04	283,90	27,28		-	0,15	-0,52	0,04	-	0,28	0,02	0,11	
5	267	1,64	34,47	34,47	190,50	27,58	UCDW	-	0,25	-0,61	0,06	-	0,25	-0,01	0,12	
4	416	1,87	34,62	34,62	174,90	27,68	UCDW	-	0,28	-0,66	0,05	-	0,25	-0,01	0,12	
3	421	1,87	34,62	34,62	175,10	27,68	UCDW	-	0,27	-0,71	0,06	-	0,28	ND	ND	
2	742	1,73	34,71	34,71	186,10	27,76	UCDW+LCDW	a	0,35	-0,45	0,07	-	0,35	-0,04	0,11	
								b	0,35	-0,53	0,09					
								moyenne	0,35	-0,49						
31	1	1117	1,40	34,73	197,09	27,80	UCDW+LCDW	-	0,42	-0,29	0,06	-	0,47	ND	ND	
5	1679	0,80	34,71	34,71	206,50	27,82	LCDW	a	0,46	-0,14	0,06	-	0,48	0,15	0,08	
								b	0,45	-0,17	0,07					
								c	0,45	-0,28	0,06					
								moyenne	0,45	-0,19						
31	1	2500	0,32	34,69	212,30	28,23	LCDW	-	0,63	-0,22	0,05	-	1,04	ND	ND	
Super 5, 03/15/2008 profondeur du fond = 3930m																
34	1	3850	-0,63	34,65	248,90	27,85	AABW	-	0,54	-0,19	0,06	-	1,07	ND	ND	

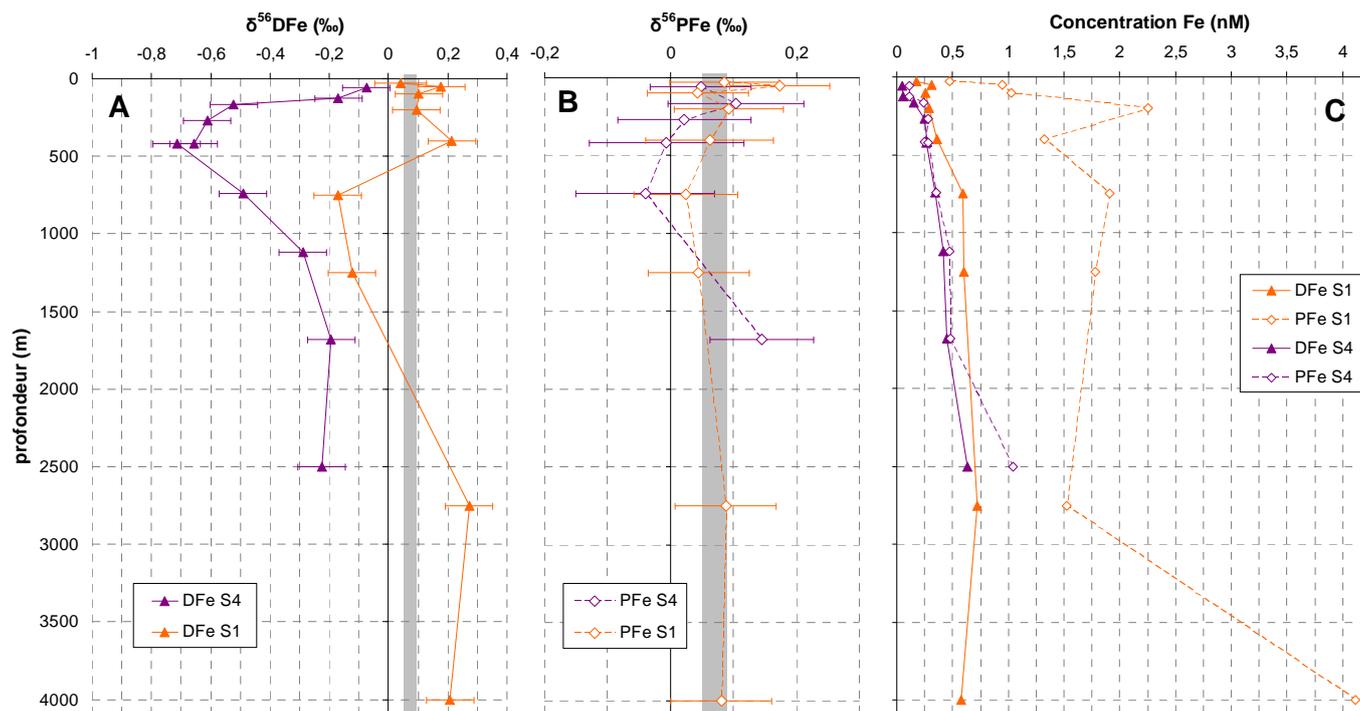


Figure 4.10 : Résultats de compositions isotopiques (A et B) et de concentrations (C) pour les échantillons dissous et particulaires prélevés aux stations 1 et 4 au cours de la campagne BGH. La barre d'erreur des concentrations est plus petite que la taille du symbole. Les barres d'erreurs représentent l'incertitude à 95% d'indice de confiance (2σ). L'échelle de l'axe x n'est pas conservée entre les graphiques A et B. Les données sont reportées à la table 4.3.

3.1.3 Identification des sources de fer

a- Contribution lithogénique

L'Al, comme le Fe, est abondant dans tous les minéraux du réservoir de la lithosphère. L'Al particulaire (PAI) est souvent utilisé comme traceur d'apports lithogéniques, cet élément étant beaucoup plus conservatif dans l'océan que le Fe. Sont compris dans les apports lithogéniques les poussières atmosphériques, les apports fluviaux et les apports sédimentaires. Les mesures de concentrations en PAI dans nos échantillons nous ont permis de quantifier ces apports lithogéniques. Nous avons utilisé le rapport Al/Fe communément admis pour la moyenne crustale, soit 3.03 moles de Al / moles de Fe (Taylor, 1964 ; Chester, 1990), pour évaluer la proportion du fer dans les particules qui serait issue d'apports lithogéniques. La fraction du PFe lithogénique, notée $f(\text{PFe})_{\text{litho}}$, est représentée à la figure 4.11C.

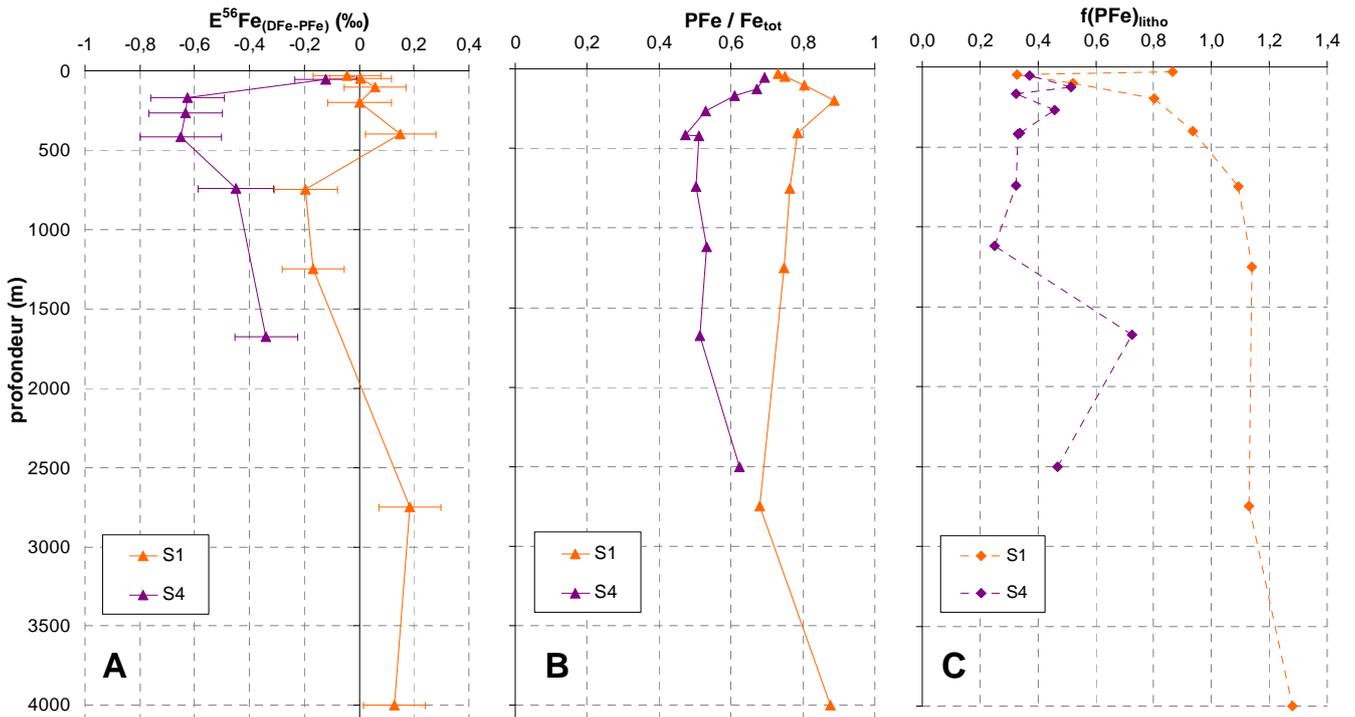


Figure 4.11 : A) profils de $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ (où $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})} = \delta^{56}\text{DFe} - \delta^{56}\text{PFe}$). B) profils du rapport de concentrations $\text{PFe}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ (où $\text{Fe}_{\text{tot}} = \text{DFe} + \text{PFe}$). C) profils de la fraction lithogénique des particules, notée $f(\text{PFe})_{\text{litho}}$, déduite du rapport $[\text{PAI}] / [\text{PFe}] = 3.03$ de la moyenne crustale (Taylor 1964 ; Chester, 1990).

Ces trois profils mettent en évidence des tendances fondamentalement différentes entre les stations S1 et S4. La S1 présente un contenu en Fe largement dominé par le PFe, comme en témoignent les $\text{PFe}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ entre ~70 et 90% du Fe_{tot} . Le PFe à S1 est lui-même largement dominé par des particules lithogéniques, comme en témoignent les $f(\text{PFe})_{\text{litho}}$ presque toujours supérieurs à 80%. Des valeurs de $f(\text{PFe})_{\text{litho}}$ supérieurs à 100% s'expliquent par le fait que le PFe est plus dissoluble que le PAI et donc qu'une partie du PFe lithogénique détectée avec le PAI est passée en phase dissoute. De manière contrastée, les échantillons de la S4 présentent un contenu en Fe dont la fraction du PFe est moins abondante, puisqu'elle représente toujours moins de 70% du Fe_{tot} . De la même manière la proportion du PFe associée à des apports lithogéniques est en moyenne de 41% à S4. Ce contraste du contenu en fer entre S1 et S4 est aussi illustré par le $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$. En effet, alors que les valeurs de $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ sont toujours négatives à S4, entre $-0.12 \pm 0.11\text{‰}$ et $-0.65 \pm 0.15\text{‰}$, elles sont plus élevées à S1, entre -0.20 et $+0.18 \pm 0.11\text{‰}$. La figure 4.12, qui représente le $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ en fonction du $\text{PFe}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, fait clairement apparaître 2 domaines (avec quelques exceptions) : l'un présentant des $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ positifs ou nuls pour des PFe de plus de 70%, et l'autre présentant des $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ entre -0.8 et -0.2‰ pour des proportions de PFe inférieures à 65%. En d'autres termes, quand la fraction PFe est importante (en proportion), le DFe est alourdi ou identique au PFe, alors que lorsque la contribution du PFe est faible, le DFe est allégé par rapport au PFe. On peut imaginer qu'en présence d'un taux de particules très élevé, le DFe prendrait une CI du Fe proche de celle du PFe, et gommerait d'éventuelles CI du DFe négatives et plus variables. On parlera d'effet tampon du PFe sur les CI du DFe. Cette tendance, qui est valable à S1 et aussi à S4 (à l'exception des minima d' O_2 à S1), met en évidence l'existence d'interactions récurrentes entre les 2 phases.

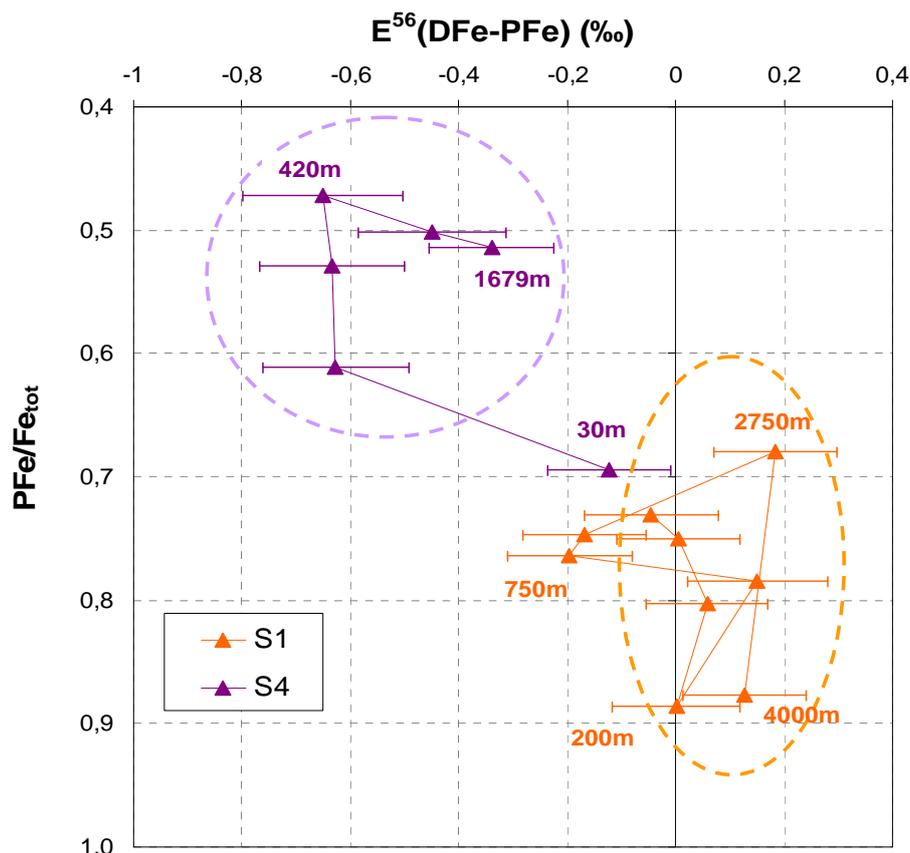


Figure 4.12 : $E^{56}Fe_{(DFe-PFe)}$ en fonction de PFe/Fe_{tot} . Les profondeurs sont indiquées en étiquettes. Les ellipses représentent 2 domaines de caractéristiques distinctes (cf. texte).

Avant d'interpréter plus en détails ces CI contrastées, on peut conclure que la station S1, qui est située relativement près de la côte sud-africaine, est largement influencée par des apports lithogéniques et présente une gamme de CI relativement positive et peu variable. Cela contraste avec la station S4 qui est située au large et qui, peu perturbée par des apports lithogéniques, présente une gamme de CI plus négative et caractérisée par des variations verticales plus fortes.

Dans les sections suivantes nous étudierons S1 principalement pour ses sources de Fe et S4 pour les processus du cycle interne qu'elle semble exprimer.

b- Régime subtropical (S1)

Les sources présumées de fer dans le domaine subtropical sont principalement les apports des marges continentales immergées (alimentées notamment en sédiments par les rivières). En effet nous avons vu que les échantillons collectés à 750, 1250 et 2750m (au moins) à S1 correspondent à des eaux qui ont fraîchement été en contact avec les marges sud-africaines. Les aérosols et les apports hydrothermaux seront envisagés dans un second temps.

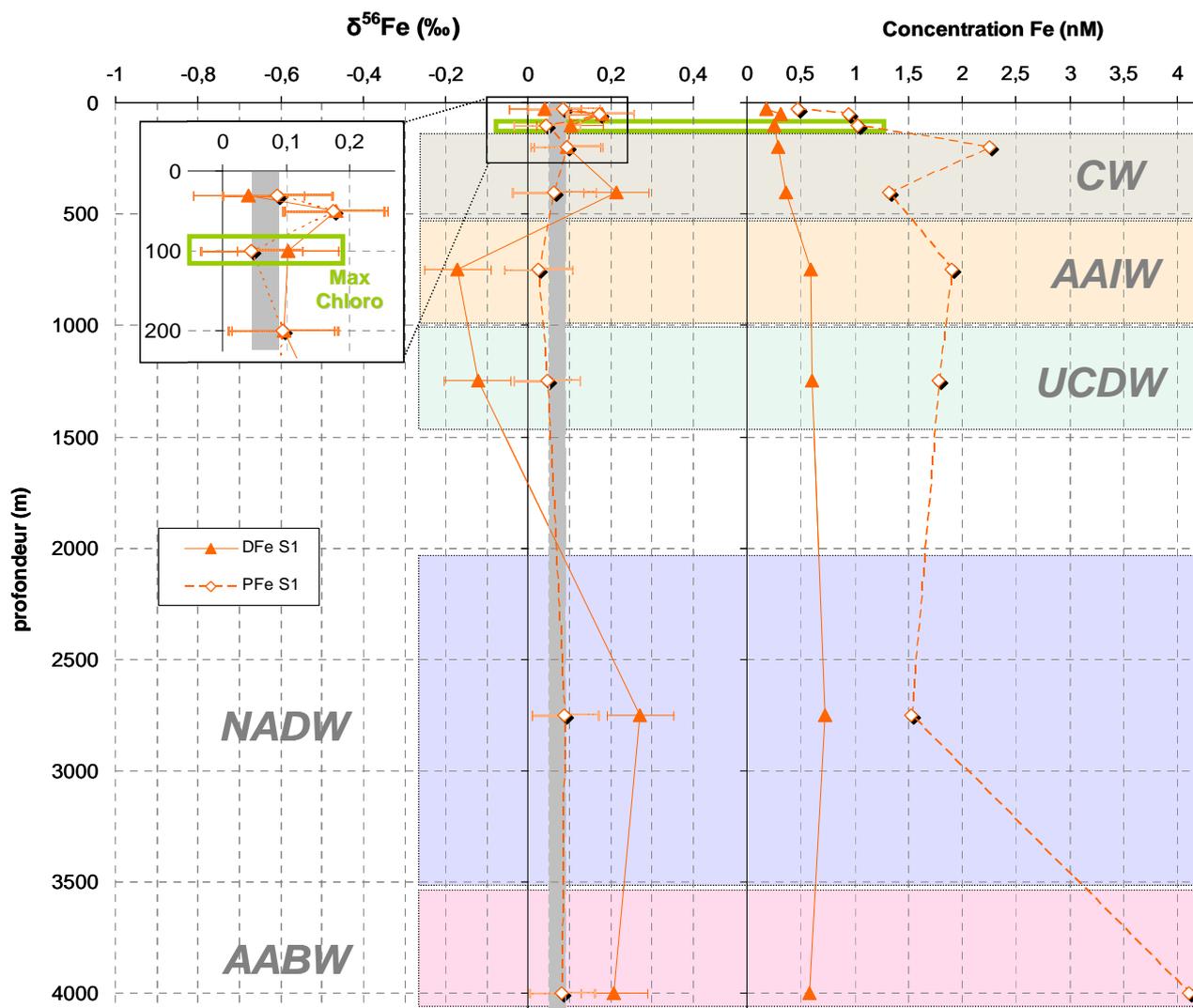


Figure 4.13 : Résultats de CI du Fe (à gauche) et de concentrations (à droite) dans la fraction dissoute (DFe) et particulaire (PFe) à la super station S1 (BGH). La barre grise sur le graphique de gauche indique la CI du Fe crustales. Les masses d'eaux correspondantes sont repérées par les aires de couleur (cf. table 4.3). Le rectangle vert indique le maximum de chlorophylle.

b-1 AABW à S1

L'échantillon collecté à 4000m, à S1, présente un pic de la concentration de PFe (4.11nM, figure 4.13). L'augmentation du PFe dans cette couche par rapport aux couches supérieures suggère une source profonde. La source hydrothermale pour cet échantillon est peu envisageable puisque l'altitude typique des structures hydrothermales est de l'ordre de 2000-3000m de profondeur et que les panaches en résultant sont peu probables en dessous de cette profondeur. De manière très contrastée au PFe, la concentration en DFe reste limitée à 0.58nM, valeur qui n'est pas supérieure à l'eau située au-dessus. Ces concentrations de DFe stables en profondeur sont probablement tamponnées par des concentrations en ligands organiques du même ordre (Johnson et al., 1997), ces ligands maintenant le DFe dans la fraction dissoute (cf. section 2.2.1 du chapitre 1).

La source la plus probable de PFe est alors la source sédimentaire benthique. Bien que le fond soit 900m plus bas que la profondeur d'échantillonnage, cet échantillon se trouve dans l'AABW qui s'est écoulée le long du fond de l'océan depuis le bassin de Weddell jusqu'à celui du Cap. Au cours de ce long parcours au contact du sédiment, l'AABW a aussi dû passer des seuils topographiques, comme

ceux formés par des fractures dans la dorsale médio-Atlantique (Arhan et al., 2003). Ces seuils dans lesquels le débit est intensifié constituent un lieu privilégié de remise en suspension de sédiment dans la masse d'eau.

La CI du DFe indique $0.21 \pm 0.06\%$ (figure 1.13). Au chapitre 1 section 3.3.2, nous avons vu que le processus de réductive bactérienne du fer (DIR) lors de la dégradation de la matière organique dans le sédiment donnerait lieu à un flux benthique de DFe compris entre -1.3 et -3.3% . Par conséquent ce phénomène ne peut pas être invoqué ici. Radic et al (2011) proposent une autre signature sédimentaire de fer, traduisant un phénomène de dissolution non réductrice (DNR) du sédiment et présentant une signature de $\delta^{56}\text{Fe}$ de l'ordre de 0.35% dans la fraction dissoute. Ce phénomène libérant du DFe sous forme Fe(III) est donc le plus vraisemblable pour expliquer la CI du DFe à 4000m. Ainsi la dissolution non-réductrice des sédiments en suspension dans l'AABW serait la source de DFe dans cette masse d'eau.

Les particules montrent une valeur de $\delta^{56}\text{Fe}$ confondue avec la valeur crustale, avec un écart entre les particules et la fraction dissoute de $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})} = 0.13 \pm 0.11\%$, le DFe étant enrichi en isotopes lourds. Ce fractionnement est similaire à celui observé dans la section précédente pour ce même processus de DNR du sédiment.

b-2 NADW à S1

A 2750m, la concentration en PFe est le double de celle du DFe avec une concentration en DFe de 0.7nM. Cet échantillon se trouve dans la NADW qui a été en contact avec la marge ouest de l'Afrique du Sud. Compton et al. (2009) ont mis en évidence que les sédiments déposés par l'Orange River (qui draine plus de 75% de la surface de l'Afrique du Sud, cf. figure 4.14) sur la marge ouest sud-africaine constitueraient une source de nutriments pour les eaux intermédiaires et profondes qui bordent la marge continentale. Ces eaux s'écoulant vers le sud (Shannon et Nelson, 1996 ; Richardson et al., 2003), elles exporteraient avec elles de la matière dissoute et particulaire en direction de la station S1. La NADW échantillonnée à 2752m auraient donc potentiellement subi des apports dissous et particulaire d'origine sédimentaire.

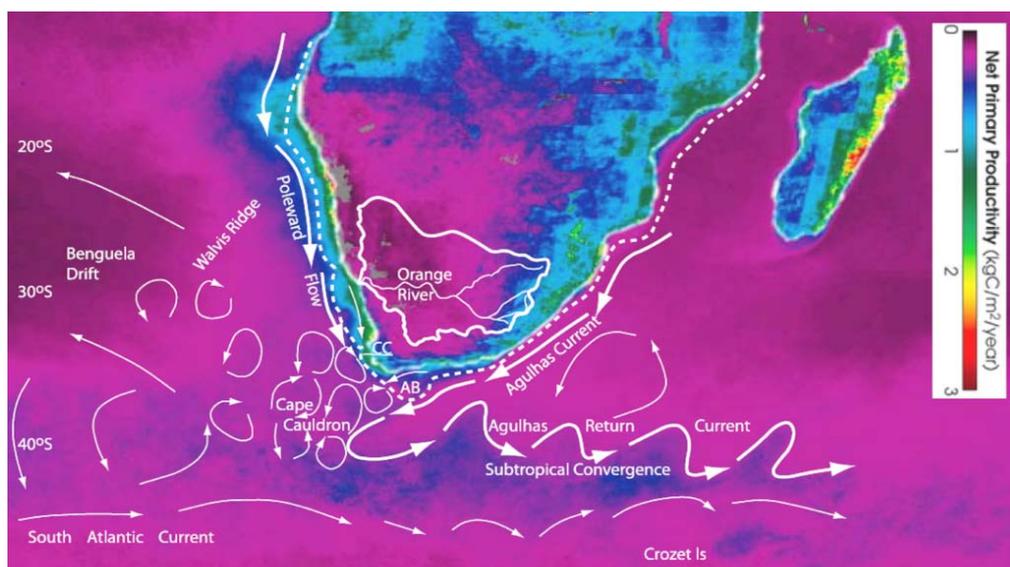


Figure 4.14 : Carte de la production primaire nette en 2002 (<http://earthobservatory.nasa.gov>) et courants des eaux intermédiaires (Richardson et al., 2003). La zone de mélange appelée « Cape Cauldron » correspond à la zone de confluence entre les eaux intermédiaires qui longent la marge ouest de l'Afrique du Sud et le courant des Aiguilles. La ligne en pointillés représente la limite du plateau continental.

Comme à 4000m, le processus de DIR n'est pas envisageable pour expliquer les CI du Fe. La CI du DFe est de $0.27 \pm 0.08\%$ et correspondrait là encore à un processus de dissolution non réductrice du fer contenu dans le sédiment. On aurait donc d'abord un export des particules de la marge vers 2700m de profondeur par des courants gravitaires, type courant de turbidité, puis un lessivage progressif de ces particules en milieu oxique, libérant du DFe dans la colonne d'eau. L'écart de CI qu'on observe entre la fraction dissoute et particulaire est ici de $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})} = 0.18 \pm 0.11\%$, écart semblable à celui observé dans l'AABW. D'une manière générale, bien que les échantillons dans la NADW et l'AABW aient des origines géographiques très différentes, ils présenteraient le même type de source de Fe, à savoir une libération de DFe par DNR de sédiment solide au sein de couches néphéloïdes ou a posteriori dans la colonne d'eau. La signature isotopique de cette source est cohérente avec celle observée à la station 28 dans le Pacifique équatorial.

Aucune activité hydrothermale n'ayant été mise en évidence à proximité de la S1 ou sur la trajectoire de la NADW, on supposera que la contribution d'une telle source dans la NADW n'est pas significative.

b-3 Minimum d'O₂ (UCDW et AAIW)

Considérons maintenant les échantillons de l'UCDW et de l'AAIW. Ces deux masses d'eaux auraient toutes deux longé la marge est sud-africaine au sein du courant des Aiguilles (cf. figure 4.9). Leur forte teneur en PFe lithogénique (>100%, cf. figure 4.11C) est le plus vraisemblablement due à un apport sédimentaire lors de ce contact. Ces échantillons présentent les CI du DFe les plus négatives du profil, avec -0.17 et $-0.12 \pm 0.08\%$ respectivement à 750 et 1250m. Là encore les CI du PFe correspondantes ne peuvent être distinguées de la valeur crustale. On mesure un $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ de $-0.20 \pm 0.11\%$ et $-0.17 \pm 0.11\%$ à 750 et 1250m respectivement. Contrairement aux échantillons plus profonds, le $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ est ici négatif, ce qui signifie que la fraction DFe y est allégée par rapport à la fraction PFe.

Ces deux échantillons présentent les concentrations en oxygène les plus faibles et les valeurs d'AOU (Utilisation Apparente de l'Oxygène) les plus importantes du profil (cf. figure 4.7B et C). Notons que le profil d'oxygène présente une tendance similaire à celui du $\delta^{56}\text{DFe}$ (en dessous de 250m ; cf. figure 4.8). De fortes valeurs d'AOU témoignent d'une intense activité de reminéralisation bactérienne. Observées aux profondeurs intermédiaires dans l'océan, elles peuvent être expliquées de deux manières. La première : il s'agit de la reminéralisation bactérienne dans la colonne d'eau qui s'effectue préférentiellement à cette profondeur en raison de la présence de la pycnocline qui ralentit la chute des particules et colloïdes et crée un stock de matière organique à dégrader. Mais ces fortes AOU peuvent aussi avoir été advectées horizontalement depuis la couche benthique située sur les marges. La couche benthique sur les marges continentales subit une intense reminéralisation bactérienne en réponse à un taux d'accumulation de matière organique important. Dans les deux cas (reminéralisation benthique distale ou dans la colonne d'eau), cette activité bactérienne est accompagnée d'une réduction du fer libérant du Fe(II) dissous. La section des concentrations en Fe(II) est représentée figure 4.15 (Sarhou et al., en préparation). Alors que le profil de $\delta^{56}\text{DFe}$ semble suivre les profils d'oxygène et de AOU, cette tendance est beaucoup moins évidente avec le Fe(II). Etant donné que c'est la forme Fe(II) qui montre les CI les plus négatives induites par les fractionnements isotopiques lors des réactions d'oxydo-réductions, on s'attendait à ce que les profils de $\delta^{56}\text{DFe}$ et de concentrations en Fe(II) soient liés. Ces résultats soulignent l'importance de poursuivre des études qui associent spéciation et isotopie du Fe.

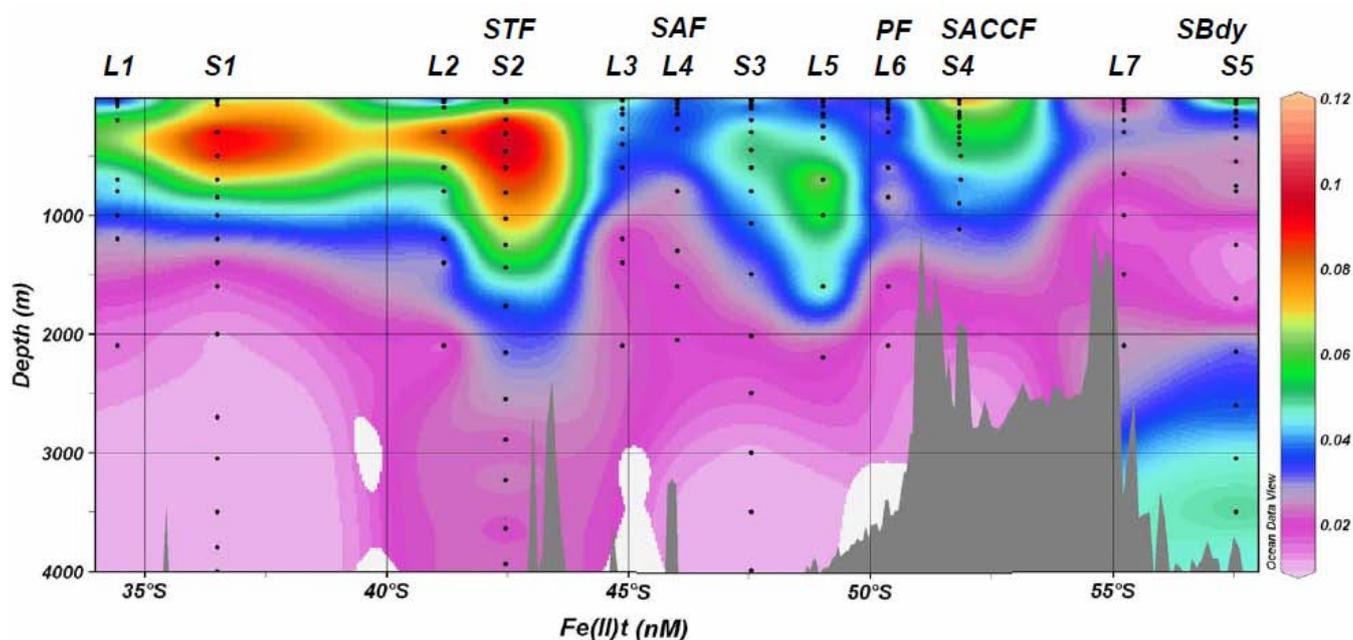


Figure 4.15 : Section BGH des concentrations en Fe(II) en nM. (Sarhou et al., en préparation)

On sait que la réduction bactérienne du fer (DIR) induit un fractionnement isotopique $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(II)aq-Fe(III)oxyde}}$ de -1.3 à -2.6‰ d'après des expériences réalisées in vitro (Beard et al., 1999, 2003a ; Johnson et al., 2005 ; cf. section 3.4 du chapitre 1), et que le DFe libéré par ce processus en milieu naturel benthique montre des $\delta^{56}\text{Fe}$ de -2.6‰ en moyenne (Severmann et al., 2010). La reminéralisation que l'on observe ici aurait la même tendance que ce qui a été observé dans les eaux interstitielles sédimentaires, à savoir une libération du DFe allégé par rapport au PFe, mais avec une moindre amplitude. Etant donné la forte contribution lithogénique du PFe dans ces masses d'eau, le DFe présent n'est probablement pas uniquement dû à la reminéralisation. Une partie est probablement issue de la dissolution non réductrice des sédiments qui auraient été incorporés dans la masse d'eau lors de son passage près des marges. On aurait finalement 2 processus de transfert de PFe à DFe en parallèle à cet endroit dont les effets sur la CI seraient en concurrence : d'un côté une dissolution non réductrice de sédiment tendant à alourdir le DFe de telle sorte que $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})} \approx +0.2\text{‰}$ (déterminé près de la PNG), et de l'autre une reminéralisation bactérienne tendant à alléger le DFe.

b-4 Couche supérieure

A 400m, le DFe et le PFe présentent des valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ similaires à celles observées dans la NADW et AABW, avec un $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ identique, de $+0.15 \pm 0.13\text{‰}$. Cela suggère que, comme pour ces masses d'eau, le DFe est issu du processus de dissolution non-réductrice du sédiment.

Dans la couche de surface (les 200 premiers mètres), les CI du Fe des deux fractions sont très proches de la valeur crustale. En admettant que la signature isotopique des poussières atmosphériques est identique à la valeur crustale (malgré que les aérosols observés à EUCFe présentent une signature plus alourdie), on pourrait envisager une source de fer atmosphérique. Cependant l'allure des profils de concentrations en PAI et PFe montre un pic de concentration à 200m et non pas en surface (cf. annexe 8). On considérera donc là aussi que la principale source de fer est le sédiment. De nombreux processus d'interaction entre les phases interviennent en surface, notamment la consommation biologique, et masquent probablement la signature sédimentaire attendue. Nous rediscuterons l'effet de la production primaire sur la CI du DFe et PFe dans la section 3.1.4.

c- Domaine de l'ACC

La station S4 est située loin des apports lithogéniques dans le domaine de l'ACC. Les concentrations en PFe et DFe (représentées figure 4.16) sont très faibles, à l'exception de l'échantillon près du fond (2500m) dont la concentration est de 1nM dans le PFe. Dans la mesure où la S4 se situe juste au-dessus d'une dorsale, la source hydrothermale aurait pu être envisagée, mais les concentrations en PFe et DFe indiquent que l'échantillonnage s'est effectué en dehors du panache mis en évidence lors de la campagne Zero Drake, 2 semaines avant notre échantillonnage (Klunder et al., sous presse). Les masses d'eau échantillonnées sont la LCDW et UCDW qui circulent zonalement autour de l'Antarctique. Il est donc difficile d'envisager que le fer provienne d'un apport sédimentaire de marge, dans la mesure où ces masses d'eau n'ont pas eu de contact récent avec les continents. Cependant le rapport Al/Fe dans les particules traduit que les fractions lithogéniques dans les particules représentent 30 à 72% du PFe (figure 4.11B). Chever et al. (2010a), après avoir évalué que les sources atmosphériques de fer étaient improbables dans le domaine de l'ACC, attribuent l'origine du fer à un apport sédimentaire dans ces masses d'eau qui viendrait de la péninsule Antarctique, la marge sud américaine et/ou les îles de la Géorgie Sud.

3.1.4 Cycle interne du fer dans la colonne d'eau (S4)

A la station S4, qui est très loin des apports continentaux comparé à S1, les fractions DFe et PFe sont plus susceptibles de refléter des processus du cycle interne du Fe, à savoir la consommation biologique en surface, la reminéralisation, et les échanges inorganiques dissous / particulaire. La station 14 de EUCFe nous a déjà permis d'avoir un aperçu du comportement des isotopes du fer vis-à-vis de ces processus, mais l'hydrologie de la région ne permettait pas un terrain d'étude aussi favorable que celui de la station S4 de BGH. Dans cette section nous allons discuter les effets de chacun de ces processus de transfert de phase sur les isotopes du fer dans la colonne d'eau, en nous basant en priorité sur la station S4.

A S4, les concentrations en PFe et DFe, représentées figure 4.16, sont quasiment confondues. On a néanmoins presque deux fois plus de PFe que de DFe à 2500m. On peut attribuer cette légère augmentation de PFe au fond à une remise en suspension de sédiments depuis le fond qui est à 2570m. Le $\delta^{56}\text{Fe}$ dans la fraction dissoute est minimum à la profondeur du minimum d'oxygène (vers 420m) avec une valeur de $-0.71 \pm 0.08\%$. Il augmente ensuite graduellement vers la surface jusqu'à une valeur de $-0.07 \pm 0.08\%$ à 55m, et augmente également graduellement vers le fond jusqu'à $\sim -0.2\%$ à 1679m et à 2500m. Les CI du DFe montrent une allure remarquablement cohérente qui constitue à elle seule un argument de validation pour nos mesures. Le $\delta^{56}\text{Fe}$ dans les particules est systématiquement supérieur à celui du DFe, avec un écart $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ de $-0.12 \pm 0.11\%$ à $-0.65 \pm 0.15\%$ respectivement en surface et dans le minimum d'oxygène. Les CI du PFe ont des valeurs très proches de la valeur crustale. Ses variations avec la profondeur ne sont pas significatives. Néanmoins, la tendance des CI du DFe avec la profondeur semble être aussi présente dans le PFe mais avec une amplitude beaucoup plus faible.

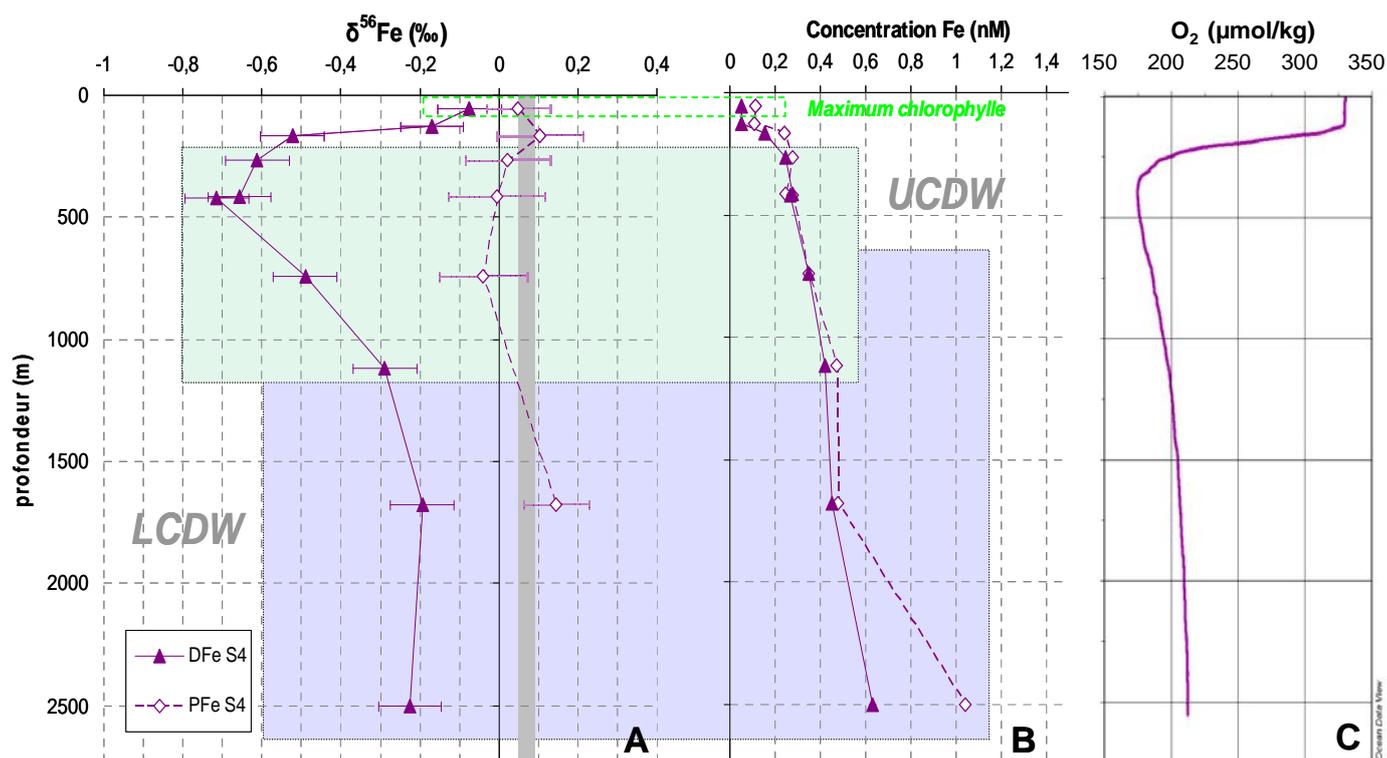


Figure 4.16 : Compositions isotopiques (en A) et concentrations de Fe (en B) dans la fraction dissoute et particulaire à la station 4 (BGH). Concentrations en oxygène dissous à la même station en C. La barre grise sur le graphique A indique les CI du Fe crustales. Les masses d'eau LCDW et UCDW sont repérées par les rectangles colorés.

a- Equilibre dissous / particulaire (cas général)

La similitude des allures des profils de concentrations et de CI du Fe à S4 nous laisse penser que les deux fractions interagissent étroitement l'une avec l'autre. On a vu au chapitre 1 que les principaux processus d'échanges qui rentrent en compte dans l'équilibre dissous / particulaire sont : la consommation par le phytoplancton, la reminéralisation bactérienne et les mécanismes de sorption (adsorption / désorption). Ces processus créent un équilibre dynamique qui se déplace suivant l'importance de chacun d'eux. A S4, on peut considérer 3 niveaux repères dans la colonne d'eau qui présentent chacun un équilibre différent, comme schématisé à la figure 4.17. En profondeur, en l'absence d'activité biologique, ce sont très probablement les mécanismes de sorption (adsorption / désorption) qui dirigent les échanges dissous / particulaires. Superposé à ces échanges, la consommation du DFe par le phytoplancton joue un rôle prépondérant en surface, comme le montrent les concentrations en DFe extrêmement faibles à 55m (0,05nM). Vers 400m de profondeur, le minimum d'oxygène témoigne d'une forte dégradation bactérienne de la matière organique, traduisant une intense reminéralisation en plus des échanges de sorption. Ces 3 niveaux de la colonne d'eau communiquent entre eux par le biais des particules qui chutent lentement dans la colonne d'eau. Le rôle des particules peut être assimilé à celui d'un ascenseur qui ne pourrait effectuer le chemin que du haut vers le bas.

L'écoulement dans l'ACC étant quasiment barotrope, en prenant la colonne d'eau échantillonnée à S4 comme référentiel (en mouvement), on peut faire l'hypothèse que cette colonne d'eau ne subit pas l'effet de l'advection horizontale (les différentes couches se déplacent l'une sur l'autre à la même vitesse) ni du mélange ou de l'advection verticale (Tomczak et Godfrey, 2003). Etant très loin de toute source potentielle de fer à la S4, faisons l'hypothèse que les variations

verticales de compositions isotopiques ne sont pas engendrées par les sources (imaginons un profil de source de fer homogène selon la verticale). Bien que la chute des particules joue un rôle indéniable sur le cycle du fer (expliquant notamment l'augmentation des concentrations avec la profondeur), il ne nous a pas été possible (par manque de temps) de la prendre en compte, et l'avons donc négligée dans ce qui suit. Ultérieurement, il sera important de prendre ce processus en compte pour exploiter plus finement ces données. Ainsi à la S4 nous serions dans une colonne d'eau idéale, sans transport de Fe ni verticalement ni horizontalement. Ce sont alors les équilibres dissous / particulaire représentés à la figure 4.17 qui contrôlèrent les fractions DFe et PFe et, par conséquent, qui détermineraient leurs concentrations et compositions isotopiques. Ces simplifications impliquent notamment, qu'à chaque niveau, DFe et PFe sont en présence pendant un temps illimité, et que donc ces 2 phases sont à l'équilibre, y compris isotopique.

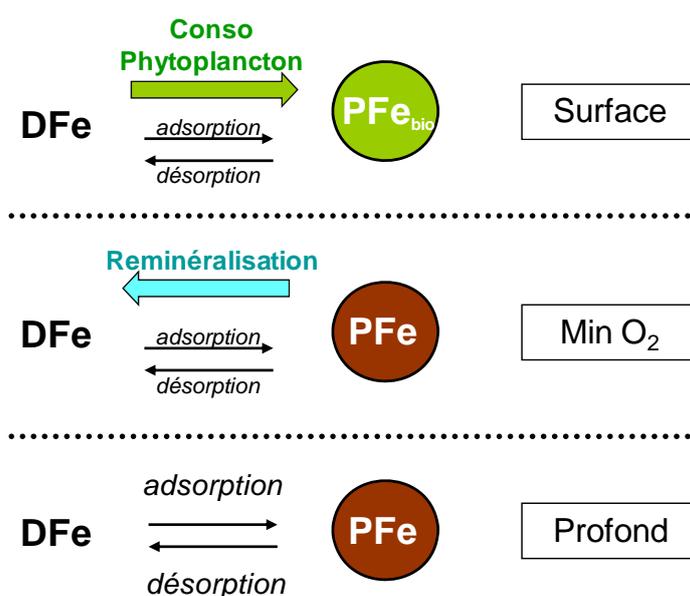


Figure 4.17 : Schéma de l'équilibre entre le fer dissous et particulaire à 3 niveaux repères de la colonne d'eau. Les processus d'échanges entre le DFe et le PFe sont : les mécanismes de sorption (adsorption et désorption), la consommation biologique et la reminéralisation. La totalité du PFe en surface est supposée être d'origine biogénique ; on le note PFe_{bio} .

b- Effet des mécanismes de sorption

D'après le schéma de la figure 4.17, à 1679m à S4, les échanges dissous / particulaire du fer sont réalisés par l'adsorption et la désorption uniquement. On fait l'hypothèse que les phases DFe et PFe sont à l'équilibre (cf. ci-dessus). Ainsi les CI du Fe observées dans chacune des deux fractions seraient le résultat d'un équilibre isotopique entre le DFe et le PFe entretenu par les processus réversible d'adsorption / désorption. **Le fractionnement isotopique à l'équilibre associé aux mécanismes de sorption $\Delta^{56}Fe_{(DFe-PFe)}$ serait donc égale au $E^{56}Fe_{(DFe-PFe)}$ observé, soit $-0.34 \pm 0.11\%$, ce qui induit un allègement relatif de la phase dissoute par rapport à la phase particulaire.**

c- Effet de la reminéralisation

A la profondeur du minimum d'oxygène, le processus d'échange supplémentaire à prendre en compte par rapport au niveau profond est la reminéralisation (la consommation phytoplanctonique étant limitée à la couche éclairée). A 416m, l'écart mesuré entre les CI du DFe et du PFe ($E^{56}Fe_{(DFe-PFe)}$) est de $-0.65 \pm 0.14\%$. Ce $E^{56}Fe$, plus négatif que celui mesuré en profondeur (-0.34%)

(qui résultait uniquement de l'équilibre d'adsorption / désorption), cumule les effets des processus de sorption et du processus de reminéralisation. En faisant l'hypothèse que chacun de ces processus s'effectuerait à l'équilibre isotopique, et après correction des processus de sorption (le $\delta^{56}\text{DFe}$ est ramené à -0.22%), on obtient un $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ pour le processus de reminéralisation de $-0.31 \pm 0.14\%$, ce qui tend à accentuer le fractionnement induit par l'adsorption / désorption en favorisant une phase dissoute plus légère. Comme la reminéralisation bactérienne à EUFe et dans les eaux interstitielles, ce fractionnement induirait un allègement de la fraction dissoute.

d- Effet de la production primaire

On détermine la profondeur du maximum de chlorophylle avec les profils de POC (Le Moigne et al., en préparation) et de fluorescence. A S1, ce maximum dessine un pic net à 50m alors qu'à S4 il est réparti dans les 100 premiers mètres de la colonne d'eau (figure 4.18). On considère que tout le Fe particulaire à 55m à S4 est associé au phytoplancton (assimilé dans les tissus ou adsorbé à sa surface). L'absence d'apport lithogénique est confirmée par les profils de REE (Lacan et al., en préparation). L'estimation du $f(\text{PFe})_{\text{litho}}$ à cette profondeur est jugée biaisée dans le maximum de chlorophylle du fait d'une proportion non négligeable de PAI biogénique notamment. On détermine alors un rapport de Fe : C de capture du fer par le phytoplancton de 51.10^{-6} (mol de Fe / mol de C) à cette profondeur. Ce rapport se situe dans l'intervalle observé dans la littérature (de 2.10^{-6} à 200.10^{-6} ; de Baar et de Jong, 2001), bien qu'il ait été observé à des valeurs plus faibles en zone HNLC, entre 2.10^{-6} et 4.10^{-6} (Sunda et Huntsman, 1995). Ces derniers ratios ont été calculés à partir des concentrations en phosphates dissous et en DFe dans la zone euphotique et du rapport de Redfield P : C. Or il a été montré que le rapport P : C pouvait varier suivant les zones d'études. Nous considérerons que notre détermination du Fe : C à partir des concentrations en PFe et POC est plus robuste dans la mesure où elle s'affranchit des potentielles variations de P : C par rapport au rapport de Redfield. Cependant, notre rapport Fe : C n'est valable que pour le phytoplancton dont la taille est supérieure à $0.4\mu\text{m}$ (le nanoplancton n'est pas pris en compte dans notre estimation).

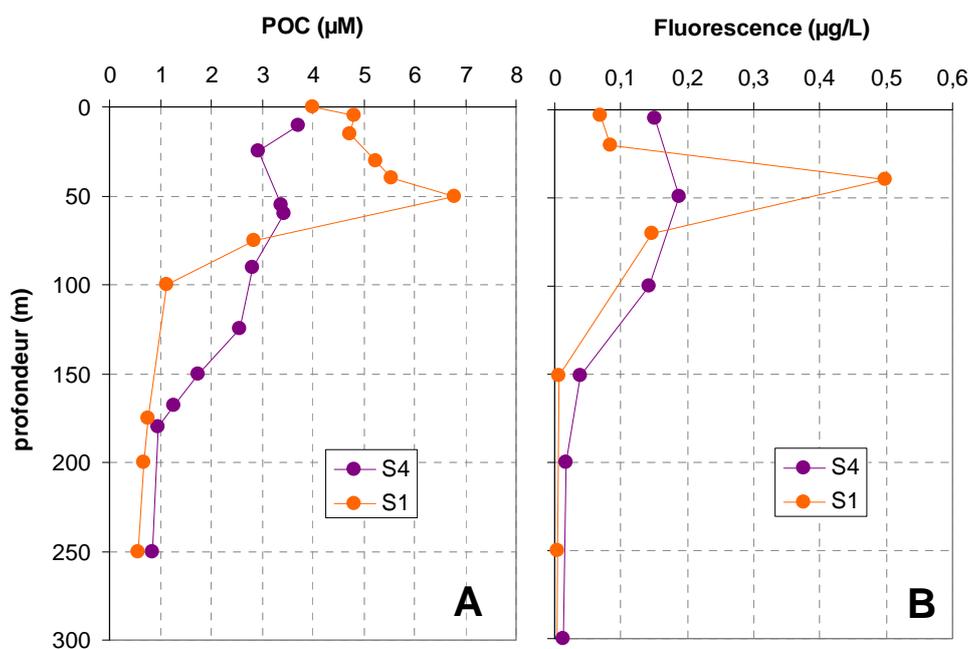


Figure 4.18 : Profils de concentrations en Carbone Organique Particulaire (POC) en A (Le Moigne et al., en préparation) et fluorescence en B dans les premiers 300m à S1 et S4.

En faisant l'hypothèse que ce rapport est constant aux stations 1 et 4, on peut estimer la fraction du PFe qui est biogénique. Les fractions de particules biogéniques déduite ($f(\text{PFe})_{\text{bio}}$), reportées table 4.4, confirment la faible proportion du PFe (38%) associé au phytoplancton dans le maximum de chlorophylle (50m) à la S1. Pour observer l'effet de l'assimilation biologique sur les CI du Fe, on se basera donc uniquement sur l'échantillon à 55m à S4.

Table 4.4 : Estimation de la fraction biogénique du PFe dans la couche de surface aux stations S1 et S4. $f(\text{PFe})_{\text{bio}}$ correspond au rapport de la concentration en PFe biogénique (noté $[\text{PFe}]_{\text{bio}}$), estimée à partir du rapport Fe : C de $51 \cdot 10^{-6}$ (mol/mol), divisée par la concentration en PFe totale mesurée.

	profondeur (m)	$[\text{PFe}]_{\text{bio}}$ (nM)	$f(\text{PFe})_{\text{bio}}$
S1	30	0,27	58%
	50	0,35	38%
	100	0,06	6%
	200	0,04	2%
S4	55	0,17	100%
	126	0,13	13%
	168	0,07	21%

On observe un $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ de $-0.12 \pm 0.11\%$ entre le DFe et le PFe biogénique, le $\delta^{56}\text{Fe}$ dans les particules biogéniques étant plus élevé (valeur confondue avec la CI crustale). Ce $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ cumule les effets isotopiques de nombreux processus : l'assimilation par le phytoplancton, l'adsorption / désorption, mais aussi la reminéralisation (différence entre la production nette et production nouvelle) et celui de. En comparant simplement les phases dissoutes et particulaires, il ne nous est pas possible de distinguer le Fe adsorbé à la surface des particules biogéniques de celui assimilé dans les cellules de phytoplancton, de même que le PFe issu de la production nouvelle ou de production régénérée. Par conséquent on ne peut pas distinguer précisément les fractionnements isotopiques associés à chacun de ces processus.

En considérant que le $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ associé aux processus de sorption est toujours de -0.34% quels que soient la nature et le taux de particules en présence (comme déterminé à 1679m ; cf. ci-dessus), et que la reminéralisation du PFe est négligeable devant l'assimilation biologique du DFe, alors il nous reste un $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ de $+0.22 \pm 0.11\%$ qui, dans notre cas idéal d'échange dissous-particulaire en surface, ne peut être induit que par l'assimilation biologique. En considérant que le phytoplancton et le DFe environnant sont à l'équilibre isotopique, on déduit que le fractionnement isotopique lié à l'assimilation phytoplanctonique seule est de $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{phyto-DFe})} = -0.22 \pm 0.11\%$ (ce $\Delta^{56}\text{Fe}$ est corrigé du fractionnement à l'équilibre généré par les mécanismes de sorption).

Cependant, on considère généralement que le fer qui est incorporé dans les cellules phytoplanctoniques (donc dans le PFe) est alors isolé isotopiquement du DFe environnant. Un modèle de distillation de Rayleigh est donc plus approprié pour décrire le fractionnement lié l'assimilation phytoplanctonique en surface, plutôt qu'un système à l'équilibre. En utilisant l'évolution de la CI dans le réservoir DFe (équation 1.10) entre i) l'état initial, supposé représenté par l'échantillon à 168m (sous la couche de mélange, avec une concentration DFe de 0.15nM) et ii) l'état 2 à 55m, appauvri de son contenu en DFe de 77% par rapport à l'état initial, on obtient un $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{phyto-DFe})}$ de $-0.40 \pm 0.11\%$. Pour les mêmes conditions, à partir de i) du produit accumulé que représenterait le PFe (puisque sa chute est négligée), et ii) à partir du DFe à 55m dont le $\delta^{56}\text{Fe}$ est corrigé du $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ induit par l'adsorption / désorption ($\delta^{56}\text{DFe}$ ramené à 0.27‰), on trouve un $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{phyto-DFe})}$ de $-0.13 \pm 0.07\%$ (équation 1.12).

Quelque soit le modèle de fractionnement choisis, ces 3 estimations du fractionnement isotopique associé à l'assimilation biologique sont proches et décrivent toutes un fractionnement de faible amplitude qui tend à alléger le PFe par rapport au DFe. Cependant elles doivent être utilisées avec précaution, les hypothèses que nous avons faites étant fortes (chute des particules négligeable, phytoplancton représenté par les particules $> 0,4\mu\text{m}$, etc.) et notre correction des effets de sorption imprécise (effet isotopique de sorption constant).

Nous n'avons pas encore évoqué la possibilité d'un fractionnement isotopique associé à la photoréduction du Fe, processus présent dans la couche éclairée. En supposant que la photoréduction touche principalement le fer dissous, si un fractionnement est généré entre le Fe(II) et Fe(III) dissous, il ne peut pas être observé par nos CI du DFe et du PFe.

3.2 Plateau des Kerguelen : campagne KEOPS

3.2.1 Enjeu du projet et contexte hydrologique

Le plateau des Kerguelen est un exemple de la fertilisation naturelle d'une région HNLC. Une floraison algale intense est observée tous les ans au printemps au dessus du plateau en aval. La campagne KEOPS (KErguelen Ocean Plateau compared Study, dirigée par S. Blain), qui s'est déroulée du 19 janvier au 13 février 2005 (soit en fin d'été austral et de floraison), visait à éclaircir les mécanismes de la fertilisation naturelle de cette région et à quantifier son impact sur l'export de carbone induit par la production primaire.

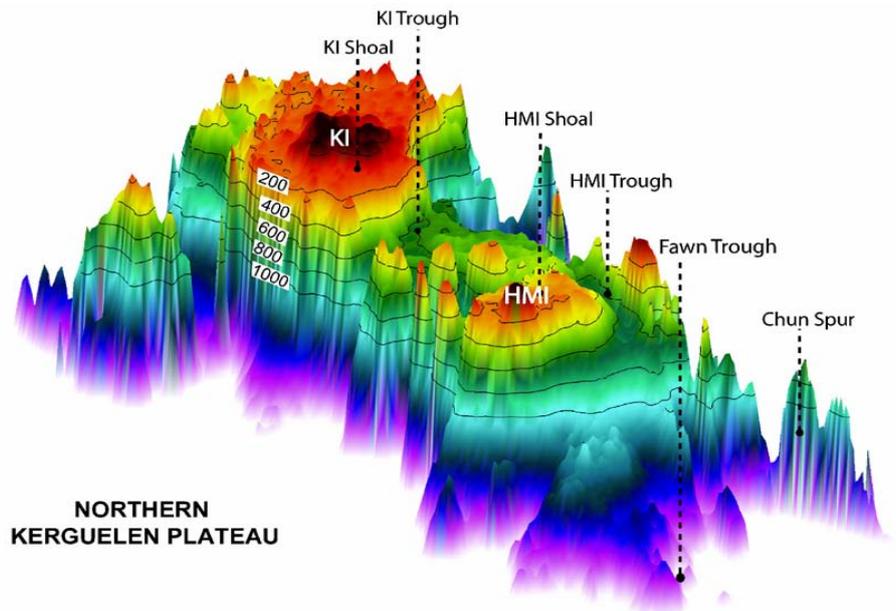


Figure 4.19 : Bathymétrie 3D du plateau des Kerguelen réalisée à partir de la base de données ETOPO2. (Park et al., 2008)

La bathymétrie du plateau est représentée à la figure 4.19 et la carte des courants, à la figure 4.20. Ce plateau se situe au beau milieu de la trajectoire de l'ACC et constitue un obstacle considérable pour celui-ci. On observe une déviation méridienne brutale des courants d'ouest à son approche qui induit aussi une déviation du front polaire. Les principaux courants à proximité directe du plateau sont ceux qui arrivent de l'ouest et bifurquent vers le nord avant et après le plateau, la direction principale des courants au-dessus du plateau étant vers le nord-ouest. Les résultats déduits de l'étude multi-traceurs de KEOPS s'accordent à distinguer deux domaines contrastés (Blain et al., 2008) : l'un situé au-dessus du plateau dans lequel a lieu une intense floraison algale et l'autre, sur le pourtour du plateau considéré comme une zone HNLC. La zone de floraison est représentée à la figure 4.21A. La question qui nous intéresse dans notre approche avec les isotopes du fer est la suivante : Quelle est l'origine du fer qui alimente la floraison algale, provient-il d'une advection horizontale depuis les îles émergées ou des sédiments qui tapissent le fond du plateau ?

Au cours de la campagne, dont l'échantillonnage est représenté à la figure 4.21B, des échantillons ont été prélevés pour la mesure des isotopes du fer (S. Blain est particulièrement remercié pour avoir réalisé l'échantillonnage). Les quantités d'eau de mer collectées étant faibles (1 gallon maximum) et les échantillons particulièrement appauvris en fer, nous nous sommes heurtés à un

problème de quantité de fer insuffisante pour la réalisation de la mesure. Nous n'avons analysé que les échantillons les plus concentrés dans un premier temps. Les blancs ayant finalement été améliorés, les échantillons en attente peuvent désormais être analysés, et une étude plus complète des isotopes du fer dans cette région pourra être menée.

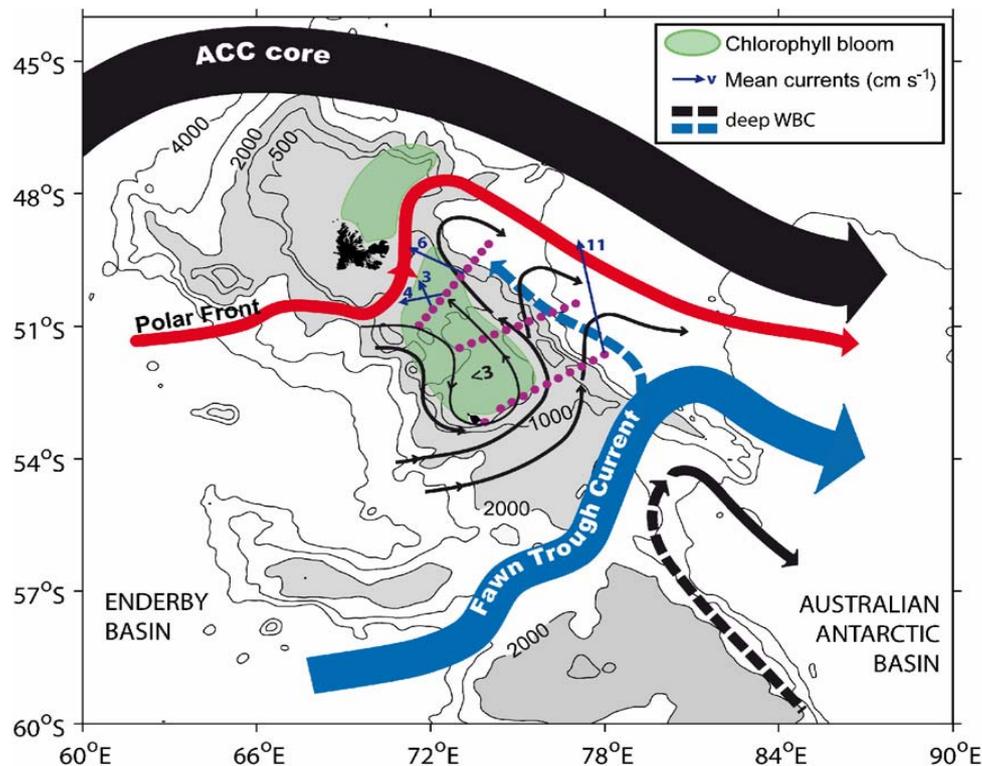


Figure 4.20 : Schéma de la circulation géostrophique aux environs du plateau des Kerguelen (Park et al., 2008). Les flèches en pointillés représentent les courants de bord ouest de sub-surface (WBC).

Nous disposons à l'heure actuelle de 7 mesures de CI du DFe différentes pour la campagne KEOPS (pas d'échantillon particulière, ces fractions n'ont pas été collectées pour la CI du Fe). Ces échantillons proviennent de 4 stations (représentées en rouge à la figure 4.21B) : i) des stations situées au-dessus du plateau et dans la zone de forte productivité primaire (A3 et C5) et ii) des stations situées en dehors du plateau, considérées en zones HNLC et situées en amont des apports potentiels du plateau par rapport à la circulation (Kerfix et C11).

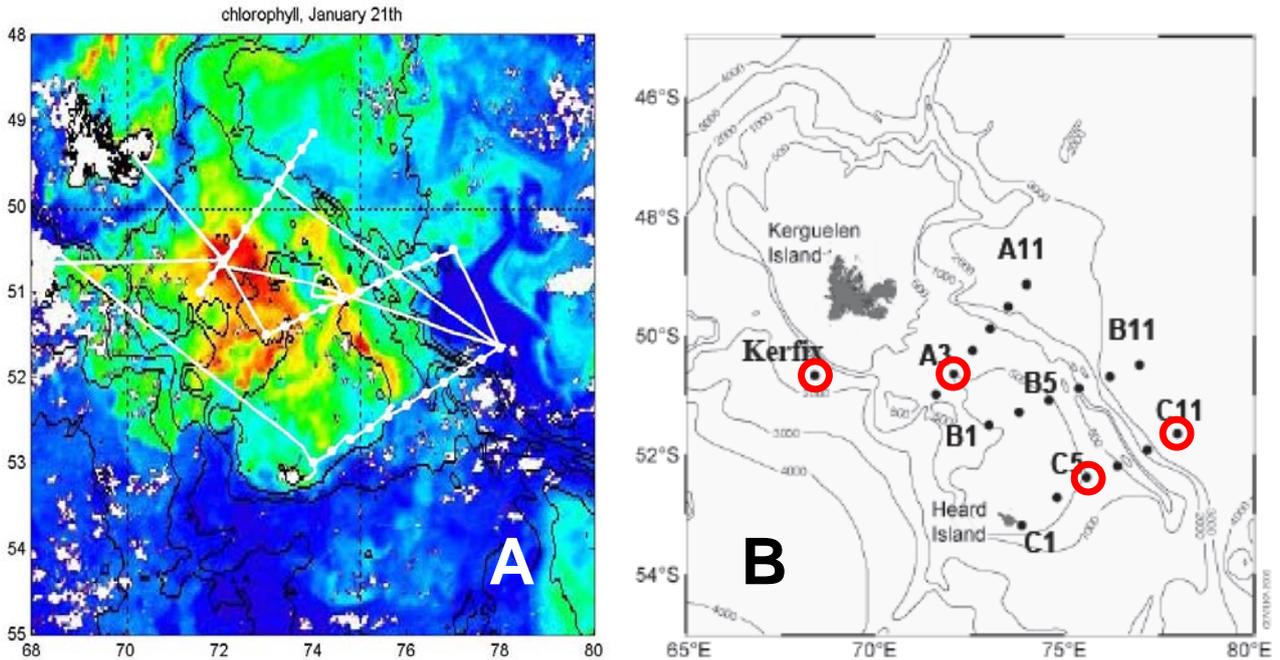


Figure 4.21 : Carte de la chlorophylle (A) et de l'échantillonnage durant la campagne KEOPS (B). Les cercles rouges correspondent aux échantillons présentés dans ce manuscrit.

Les paramètres hydrologiques représentés figure 4.23 (Park et al., 2008) et reportés table 4.5, indiquent que nos échantillons vers 500m correspondent à l'UCDW et les échantillons entre 1000 et 2500m correspondent à la LCDW. Ces deux masses d'eau ont également été analysées pour les CI du Fe avec les échantillons provenant du domaine ACC (S4) de la campagne BGH, située au Sud du front polaire comme les stations de KEOPS. La figure 4.22, qui représente la trajectoire des masses d'eau, montre la continuité entre les deux campagnes pour les eaux intermédiaires, profondes et de fond.

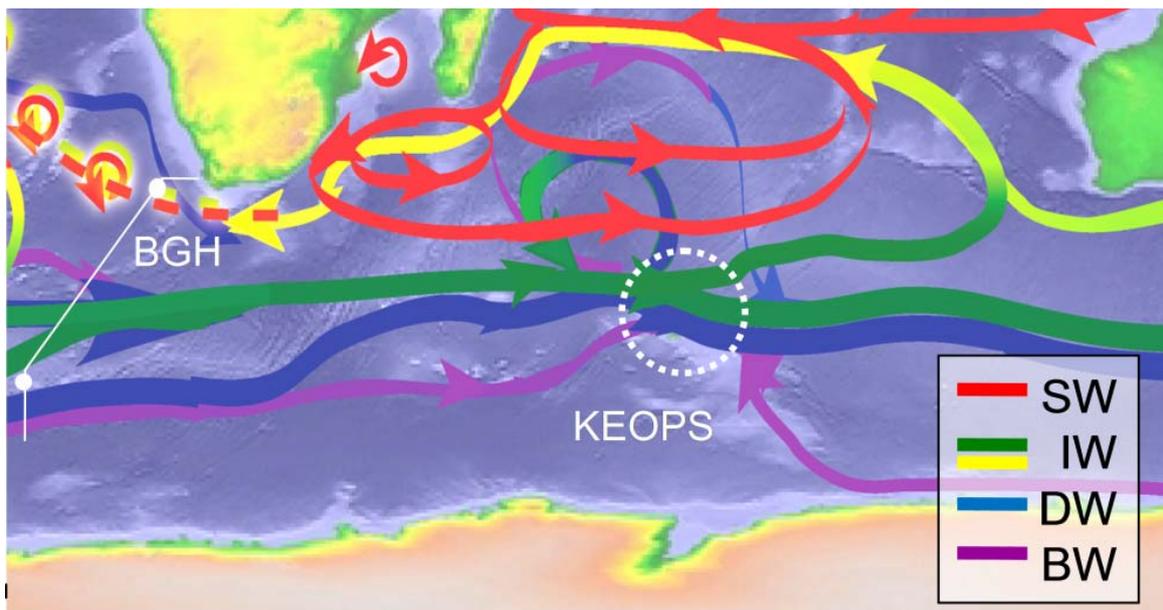


Figure 4.22 : Trajectoires des eaux de surface (SW), intermédiaires (IW), profonds (DW) et de fond (BW) (Speich 2009, d'après Lumpkin et al. 2007). En blanc les campagnes BGH et KEOPS.

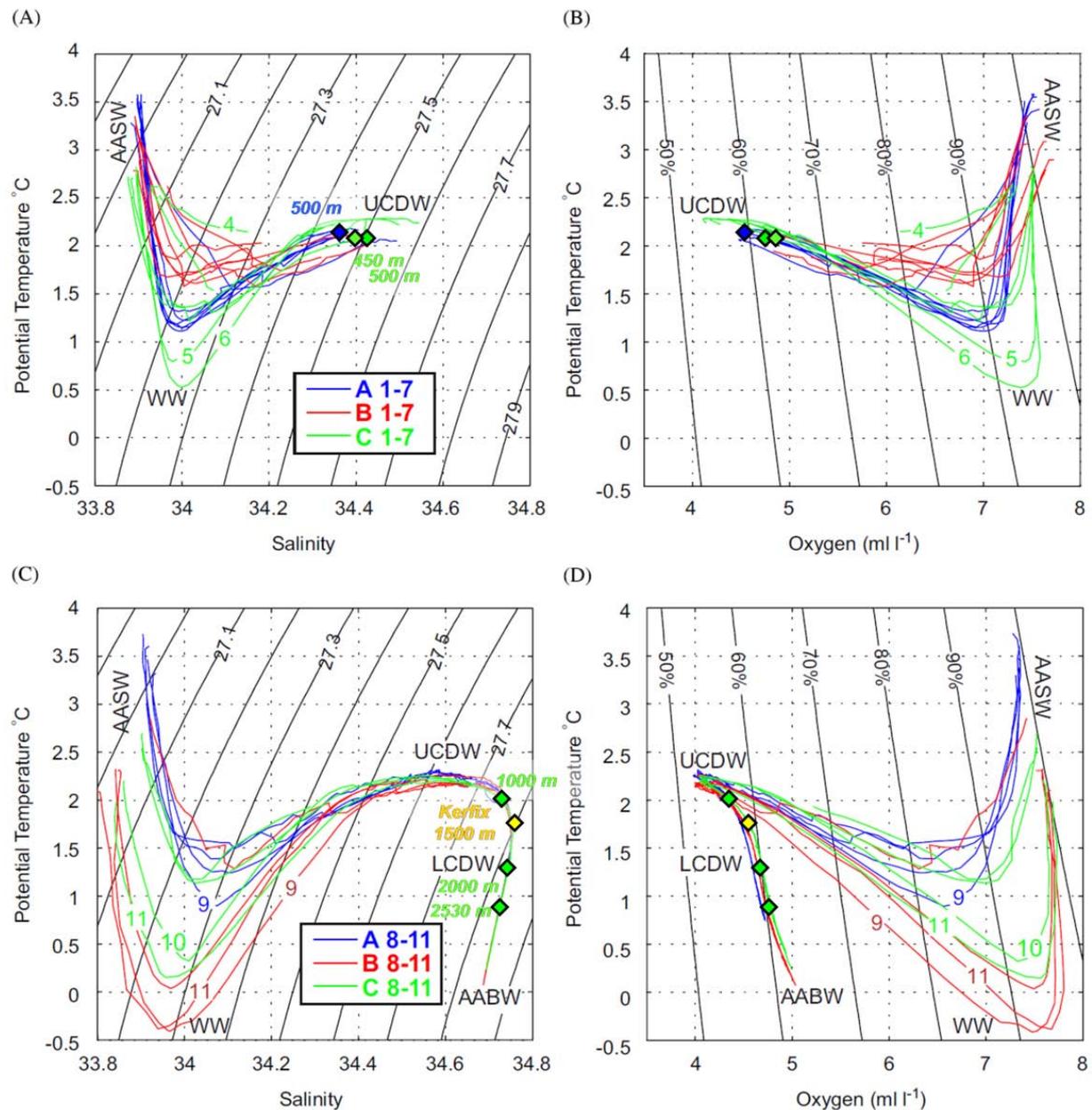


Figure 4.23 : Diagramme de température - salinité et de température - oxygène pour les stations du plateau, en A et B, et celles situées sur son talus oriental, en C et D (Park et al., 2008). Les échantillons correspondant à nos mesures sont représentés par les losanges dont la profondeur est indiquée en étiquette. Les principales masses d'eau sont identifiées : AASW= eau de surface antarctique, WW= eau d'hiver, UCDW= eau profonde circumpolaire supérieure, LCDW= eau profonde circumpolaire inférieure, AABW= eau de fond Antarctique.

3.2.2 Résultats et interprétations des concentrations et CI du Fe dans la fraction dissoute de l'eau de mer

a- Au-dessus du plateau près du fond

Les compositions isotopiques de la fraction dissoute de nos échantillons KEOPS (présentées table 4.5 et figure 4.24) montrent un intervalle de valeur aussi important que celui observé dans les échantillons de BGH avec les deux stations. L'intervalle est ici de 0.86‰. Le plus surprenant est que deux valeurs extrêmes de $\delta^{56}\text{Fe}$ sont observées à la même station à 50m de profondeur l'une de l'autre, dans la même masse d'eau (UCDW). On observe $-0.51\pm 0.08\text{‰}$ à 450m et $0.29\pm 0.08\text{‰}$ à 500m à la même station C5. La valeur la plus profonde est cohérente avec celle observée pour le DFe à 500m à A3, avec une valeur de $0.35\pm 0.08\text{‰}$. Les stations A3 et C5 sont toutes deux situées sur le plateau, A3 étant au milieu de la zone de floraison algale et dans la partie nord-ouest du plateau, et C5 étant en bordure sud de la zone de floraison, dans la partie sud du plateau. Le fond de la colonne d'eau étant respectivement à 525 et 561m à A3 et C5, ces échantillons ont été prélevés à 25m du fond à A3 et 61m du fond à C5. On peut donc imaginer que les CI du DFe de $\sim 0.3\text{‰}$ observées à 500m sont liées à la proximité du fond. Les concentrations en DFe à C5 mettent en évidence des valeurs également très contrastées entre 450m et 500m, avec un passage de 0.93nM à 450m à 4.11nM près du fond. La concentration DFe à A3 près du fond est également très élevée, de 4.76nM. Il est donc vraisemblable que nous soyons en présence d'une source de fer locale benthique sédimentaire. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats de ^{232}Th de Venchiarruti et al. (2008).

Table 4.5 : Résultats de concentrations et de compositions isotopiques de fer pour nos échantillons KEOPS, et aussi la température potentielle, salinité, oxygène, densité potentielle et identification des masses d'eau correspondantes.

Cast	GoFlo	prof (m)	θ (°C)	Salinité	[O ₂] (ml/L)	σ_θ (kg/m ³)	identification des masses d'eau	FRACTION DISSOUE (<0,20µm)			
								type de réplicats	[DFe] (nM)	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	2SE (‰)
Station A3, 04/02/2005, 72.084°E, 50.657°S, bottom=525m											
33	10	500	2,15	34,38	4,59	27,46	UCDW	-	4,76	0,35	0,07
Station C5, 07/02/2005, 75.604°E, 52.407°S, bottom=561m											
28	8	450	2,08	34,40	4,92	27,48	UCDW	-	0,93	-0,51	0,08
	9	500	2,09	34,43	4,82	27,51	UCDW	b	4,11	0,28	0,08
								b	4,11	0,33	0,07
								b	4,11	0,28	0,07
								moyenne	4,11	0,29	0,07
Station C11, 28/01/2005, 77.965°E, 51.66°S, bottom=3250m											
2	10	1000	2,00	34,72	4,23	27,75	LCDW	-	0,90	-0,11	0,07
14	8	2000	1,30	34,74	4,59	27,82	LCDW	-	0,64	-0,07	0,07
14	9	2530	0,91	34,72	4,66	27,83	LCDW	-	0,61	0,06	0,06
Station KERFIX, 10/02/2005, 68.435°E, 50.68°S, bottom=1676m											
32	10	1500	1,78	34,76	4,61	27,80	LCDW	-	0,55	-0,07	0,08

Encore une fois nos résultats de $\delta^{56}\text{Fe}$ à 500m à C5 et A3 indiquent que la libération de DFe par les sédiments du fond ne semble pas répondre au processus de réduction bactérienne (DIR), dont la signature isotopique a été mise en évidence dans le DFe avec des CI très négatives. On mesure ici des valeurs de 0.29 et $0.35\pm 0.08\text{‰}$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles observées en profondeur à la S1 de BGH (entre $0.21\pm 0.08\text{‰}$ et $0.27\pm 0.08\text{‰}$) et dans les eaux de la thermocline du Pacifique

équatorial ($0.39 \pm 0.10\text{‰}$ et $0.29 \pm 0.08\text{‰}$ dans la 13CW). Dans chacun de ces cas, nous avons émis l'hypothèse qu'une telle CI du DFe était probablement obtenue par DNR de sédiments.

Des couches néphéloïdes (turbides, très chargées en matière lithogénique en suspension) ont été mises en évidence par divers traceurs sur le fond du plateau et notamment les concentrations en TDFe (Chever et al., 2010b). Une telle remobilisation du sédiment au sein de ces couches serait liée notamment aux intenses ondes internes qui existent sur le plateau des Kerguelen. La figure 4.24C montrant l'atténuation lumineuse d'un faisceau à 660nm de longueur d'onde confirme l'existence d'une telle couche à la station A3 (Blain et al., 2008). Dans ce cas, la couche turbide mesure plus de 40m d'épaisseur. Ainsi notre échantillon à 500m à A3 aurait été prélevé au cœur d'une de ces couches. On peut faire l'hypothèse que cette couche atteindrait 61m d'épaisseur à C5, ce qui expliquerait une telle concentration à cette profondeur. Le processus de lessivage du sédiment en suspension par DNR pourrait donc ici aussi expliquer les CI du DFe observées à 500m. Selon Chever et al. (2010b), le fer libéré par les sédiments du plateau serait essentiellement (>90%) sous forme particulaire ou colloïdale, ces fractions étant déterminées par soustraction du TDFe et du DFe (appelé Fe_{app}). Nos résultats complètent cette information puisqu'ils montrent qu'une concentration importante de Fe est libérée dans la fraction inférieure à $0.20\mu\text{m}$ (qui englobe la fraction soluble et une partie de la fraction colloïdale).

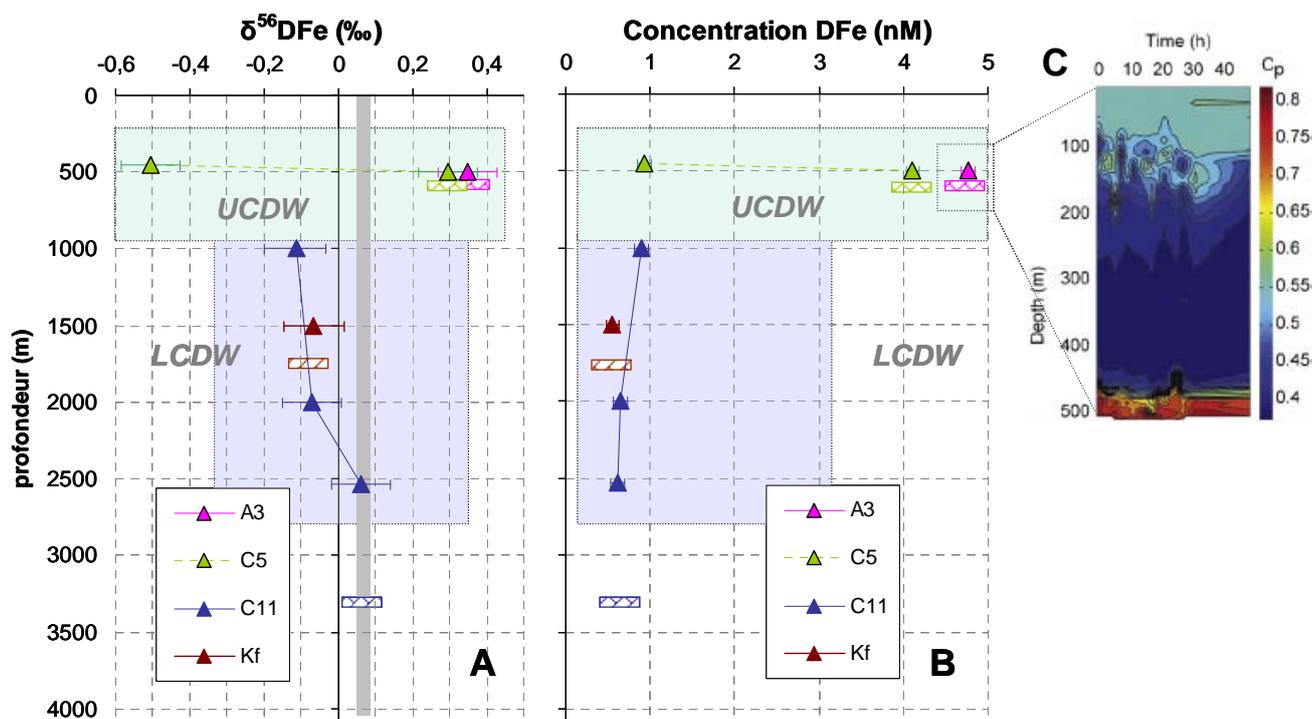


Figure 4.24 : A) CI du DFe et B) concentrations en DFe pour les échantillons de KEOPS (ici les échantillons dissous ont été filtrés à $0.2\mu\text{m}$). Les barres hachurées représentent la profondeur du fond. La barre grise indique la CI du Fe de la moyenne crustale. C) Série temporelle de l'atténuation d'un faisceau à 660nm de longueur d'onde (C_p) à la station A3. Les valeurs maximales près du fond indiquent la présence d'une couche néphéloïde de plusieurs dizaines de mètres. Le fond est à 500m. (Blain et al, 2008)

L'échantillon à 450m à C5 dans la UCDW présente une valeur de $\delta^{56}\text{Fe}$ de $-0.51 \pm 0.08\text{‰}$ qui est tout à fait similaire à celle observée dans la UCDW à la station S4 de BGH (de $-0.49 \pm 0.08\text{‰}$ à $0.71 \pm 0.08\text{‰}$). On a vu que l'empreinte isotopique allégée de l'UCDW dans le DFe aurait été délivrée initialement par des processus de réduction bactérienne. Les AOU de ces deux échantillons sont

similaires, respectivement 119 et 160 $\mu\text{mol/kg}$ pour les UCDW à KEOPS et S4 de BGH. L'UCDW à KEOPS n'a donc pas subi une reminéralisation significative supplémentaire par rapport à l'UCDW échantillonnée à la S4 de BGH. Ainsi, dans la limite du temps de parcours entre la S4 de BGH et la C5 de KEOPS, la reminéralisation n'aurait pas perturbé la signature isotopique de l'UCDW. On peut alors parler d'une conservation de la signature isotopique de l'UCDW le long de la trajectoire de l'ACC entre les deux campagnes.

Ainsi, les CI du DFe à C5 mettent en évidence que le fer situé à 450m serait advecté depuis l'ouest de l'océan Austral au sein de l'ACC, alors que le fer situé 50m plus bas près du fond serait issu de la DNR du sédiment situé juste en dessous. Le fort gradient vertical de CI entre ces deux échantillons souligne l'inefficacité des échanges verticaux entre 450 et 500m. Il est donc peu probable que le fer alimentant la floraison algale de surface provienne du sédiment situé immédiatement en dessous dans la colonne d'eau.

b- En dehors du plateau dans la LCDW

Nos échantillons profonds collectés dans la LCDW à Kerfix et à C11 montrent des valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ proches, comprises entre $-0.11 \pm 0.08\text{‰}$ et $-0.08 \pm 0.08\text{‰}$ entre 1000 et 2000m. Dans la même masse d'eau échantillonnée au cours de BGH en amont de l'ACC (à la S4), on trouvait -0.19 et $-0.22 \pm 0.08\text{‰}$. Ces valeurs sont très proches. Comme pour l'UCDW à 450m, la signature isotopique au sein de la LCDW se serait conservée sur la trajectoire de l'ACC entre ces deux campagnes. Les processus du cycle interne du fer étant limités en profondeur, il n'est pas surprenant de constater que la signature isotopique n'a pas subi de fractionnement supplémentaire depuis la station S4.

3.2.3 Divergence entre nos résultats de concentration DFe et ceux obtenus au LEMAR

Nos concentrations en DFe obtenues pour la même fraction ($<0.2\mu\text{m}$) sont nettement supérieures à celles obtenues par Chever et al. (2010b), et principalement près du fond au-dessus du plateau. Nos méthodes respectives ayant par ailleurs (pour les échantillons BGH) donné lieu à une tendance inverse, l'hypothèse d'une contamination récurrente induite par l'une ou l'autre des méthodes a été écartée. On incrimine alors le temps d'acidification de l'échantillon comme source d'une grande variabilité du DFe. En effet Chever et al. (2010b) ont mis en évidence le phénomène de dissolution progressive de colloïdes réfractaires au cours du stockage de l'échantillon acidifié. Cette hypothèse est cohérente avec les plus fortes valeurs que nous observons, nos échantillons ayant été acidifiés pour une durée beaucoup plus importante (cf. section 2 chapitre 2). Ainsi la durée d'acidification qu'a connue l'échantillon au moment de l'analyse du DFe conditionnerait la valeur du DFe mesuré. Il est donc impératif de déterminer des temps d'acidification standard pour que les données de concentration de fer publiées soient comparables entre elles. Deux analyses de l'échantillon à des durées d'acidification différentes (après une durée raisonnable et une acidification longue durée) seraient idéales, mais difficile à envisager systématiquement.

4. PREMIERE SYNTHÈSE POUR LE CYCLE ISOTOPIQUE DU FER DANS L'OCEAN

Après ces études régionales des isotopes du fer dans l'océan, il est indispensable de mettre en relation les caractéristiques isotopiques communes d'une région à l'autre pour clarifier le cycle isotopique du fer dans l'océan. Après des remarques sur la distribution globale de ces CI du Fe, nous réévaluerons la signature des sources de fer à l'océan et nous esquisserons les caractéristiques des processus qui semblent dominer le cycle interne du Fe au sein de colonne d'eau.

4.1 Remarques distribution globale

Les masses d'eau qui ont été échantillonnées plusieurs fois présentent des compositions isotopiques en DFe et PFe très similaires, même pour des régions très éloignées. En effet les eaux de la thermocline du Pacifique équatorial entre S28 et S14 présentent une signature semblable de 0.35‰ en moyenne, de même la LCDW à S4 de BGH, à C11 et Kerfix de KEOPS, présente des valeurs proches de -0.15‰, la UCDW de l'Océan Austral à S4 de BGH et C5 de KEOPS présente une CI du DFe proche de -0.6‰, voire même la NADW, entre la station 1 de BGH et la station BATS, qui présente des CI du DFe respectives de 0.27 et 0.52‰. De manière générale, les masses d'eau qui semblent ne pas connaître de nouveaux apports de fer d'un point à l'autre du bassin conserveraient leur CI du DFe. En revanche, le passage d'une masse d'eau aux abords d'une marge continentale est susceptible d'effacer le signal isotopique hérité. La préservation de la signature isotopique n'est probablement pas valable quand un processus interne à la colonne d'eau se produit dans des grandes proportions. C'est probablement le cas pour les eaux de la couche de surface qui présentent des variations rapides de CI selon la verticale, mais aussi pour les eaux du minimum d'oxygène avant qu'elles acquièrent leur signature négative marquée dans le DFe. Il semble donc que les CI du Fe soient préservées au sein d'une masse d'eau dans l'océan ouvert, excepté pour la surface et le minimum d'oxygène.

Concernant la fraction particulaire du fer qui est beaucoup moins variable que le DFe, on constate des tendances différentes entre les stations de BGH et de EUCFe, les deux cas les plus contrastés étant le S4 BGH avec les $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ les plus négatifs, reflétant un régime dirigé par les échanges dissous-particulaire, et la S28 avec les $E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ systématiquement positifs, reflétant un régime alimenté en PFe lithogénique en région côtière de la PNG. Les CI du PFe et du DFe refléteraient donc le régime biogéochimique de la région en question.

4.2 Sources externes

4.2.1 Dépôts atmosphériques

Nos résultats obtenus dans des échantillons d'aérosols collectés lors de la campagne EUCFe montrent une signature moyenne de 0.41‰ avec une dispersion de $\pm 0.19\text{‰}$ (2σ , $n=3$). La signature isotopique de la source atmosphérique de fer, auparavant considérée égale à la valeur crustale, est donc élargie de 0 à 0.5‰.

Les forts apports de fer de surface (principalement particulaires), auxquels est soumise la région PNG dans la mer de Bismarck, peuvent être associés à une source de fer atmosphérique. En effet le flux de fer atmosphérique dans cette région n'est pas négligeable (Shank et Johansen, soumis) et la signature isotopique du DFe observée à 99m près de la côte PNG dans le Pacifique équatorial (de $+0.58\pm 0.08\text{‰}$) est compatible avec la signature isotopique caractérisant la source atmosphérique. Cette source n'est cependant pas la seule envisageable.

4.2.2 Rivières

En surface, à la station 28 près de la côte PNG, on a vu que la dissolution non-réductrice des particules en suspension et / ou déposées d'origine fluviale pouvait être à l'origine de la CI du DFe observée. En dehors de cet échantillon, on met en évidence de nombreux apports sédimentaires potentiellement d'origine fluviale.

Dans ce manuscrit, nous nous sommes attachés à distinguer les apports de rivière directe (matière dissoute et particulaire transmise à la colonne d'eau sans passer par une phase de dépôt) des apports de sédiments qui se seraient déposés sur la marge continentale (ces derniers étant inclus dans la source dite « sédimentaire » distincte de la source fluviale). Cette distinction est finalement discutable dans la mesure où les principaux apports de sédiments par DNR sont souvent observés dans des régions à forts apports détritiques fluviaux. Ces deux sources iraient donc de pair.

4.2.3 Hydrothermalisme

Nos régions d'études étant souvent influencées par les marges continentales et nos échantillons n'ayant pas montré l'évidence d'une influence hydrothermale, nous nous sommes en priorité intéressés à la signature de la source « marge » plutôt qu'à l'hydrothermalisme.

Des études récentes suggèrent cependant que l'hydrothermalisme aurait un effet plus étendu qu'actuellement admis sur les concentrations en DFe de l'océan profond (e.g., Tagliabue et al, 2010). Pour vérifier cette hypothèse avec les isotopes du Fe, il faudrait contraindre précisément la signature hydrothermale dans l'eau de mer. Or la signature isotopique de la source hydrothermale est encore très controversée. Bien qu'elle ait été mesurée dans les fluides hydrothermaux à la sortie des cheminées (-0.7 à -0.1‰ de le DFe), la signature des CI du PFe ou DFe exportée est encore loin d'être évidente (cf. chapitre 1).

4.2.4 Sédiments

A de nombreux endroits de nos régions d'études, nous suggérons l'existence de sources de fer sédimentaires : dans les eaux de la thermocline et les eaux intermédiaires de la mer de Bismarck (près de la côte PNG), dans ces mêmes eaux advectées dans le Pacifique équatorial, et dans les eaux du domaine subtropical (tout le profil) de l'Atlantique méridional.

En revanche la signature sédimentaire que nous avons mise en évidence n'est pas celle qui était attendue. Elle présente en effet des caractéristiques de CI opposées à celles mises en évidence pour le processus de DIR au niveau des marges continentales avec une forte accumulation de matière organique (comme la marge californienne). Les valeurs de DFe observées à l'issue du processus de DIR du sédimentaire sont comprises entre -3.3 et -1.3‰ (Bergquist et Boyle, 2006 ; Severmann et al., 2006 ; 2010 ; Homocky et al. 2009). A défaut d'observer le processus de DIR, nous suggérons que le processus de dissolution non réductrice (DNR) du sédiment dans l'eau de mer est celui responsable des apports sédimentaires observés. Etant donné que c'est la signature de ce processus sédimentaire que l'on observe à KEOPS, EUCFe et BGH, nous suggérons que ce processus pourrait être au moins aussi important si ce n'est dominant à l'échelle globale.

Table 4.6 : Inventaire des échantillons que l'on suppose être soumis à un apport de fer par dissolution non réductrice du sédiment et report de ces données de concentrations et CI du Fe.

station	prof (m)	masses d'eau	FRACTION DISSOUE			FRACTION particulaire (>0,40µm)			E ⁵⁶ (DFe-FFe) (%)		
			[DFe] (nM)	δ ⁵⁶ DFe (‰)	2SE (‰)	[PFe] (nM)	δ ⁵⁶ PFe (‰)	2SE (‰)	min	max	
EUCFe	S14	140	SPEW	0,20	0,31	0,08	0,58	0,14	0,08	0,16	
EUCFe	S14	198	13CW	0,53	0,40	0,08	1,39	0,14	0,07	0,25	
EUCFe	S28	191	SPEW	0,67	0,43	0,08	6,97	0,29	0,06	0,15	
EUCFe	S28	321	13CW	0,77	0,29	0,06	7,78	0,05	0,07	0,24	
BGH	S1	400	CW	0,36	0,21	0,06	1,32	0,06	0,10	0,15	
BGH	S1	2750	NADW	0,72	0,27	0,06	1,53	0,09	0,07	0,18	
BGH	S1	4000	AABW	0,58	0,21	0,06	4,11	0,08	0,07	0,13	
KEOPS	A3	500	UCDW	4,76	0,35	0,07					
KEOPS	C5	500	UCDW	4,11	0,29	0,07					
				<i>min</i>	0,21		<i>min</i>	0,06		<i>min</i>	0,13
				<i>max</i>	0,43		<i>max</i>	0,10		<i>max</i>	0,25
				moyenne	0,31		moyenne	0,08		moyenne	0,18
				2SD	0,15		2SD	0,02		2SD	0,10

La signature isotopique de ces apports sédimentaires de DNR du sédiment serait caractérisée par un $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ de l'ordre de 0.2‰ (entre 0.07 et 0.25±0.11‰), ce qui, à partir de sédiment dont le $\delta^{56}\text{PFe}$ est proche de 0‰, donne une signature dans le DFe de l'ordre de 0.35‰ (on observe des CI du DFe entre 0.21 et 0.43‰). Ces valeurs de CI du DFe rappellent celle de 0.15±0.05‰ mesurée par Homoky et al. (2009) auprès de sédiments profonds (près de l'île de Crozet), non soumis à des taux d'accumulations de matière organique exceptionnels comme la marge californienne. Cette signature serait alors semblable à celle nouvellement établie des aérosols, et à la large gamme rencontrée dans les rivières (figure 4.25). Intuitivement on peut imaginer que ce fractionnement entre phase dissoute et particulaire n'est pas uniquement spécifique à une dissolution non réductrice de sédiment, mais serait associée à une dissolution non réductrice de tout type de matière lithogénique solide (comme des poussières atmosphérique ou de particules fluviales). Si cette signature ne peut être distinguée de celles de la source atmosphérique et fluviale, elle permet cependant de distinguer très nettement le DIR du DNR qui nous sera très utile pour modéliser le cycle océanique du fer et son impact sur le climat.

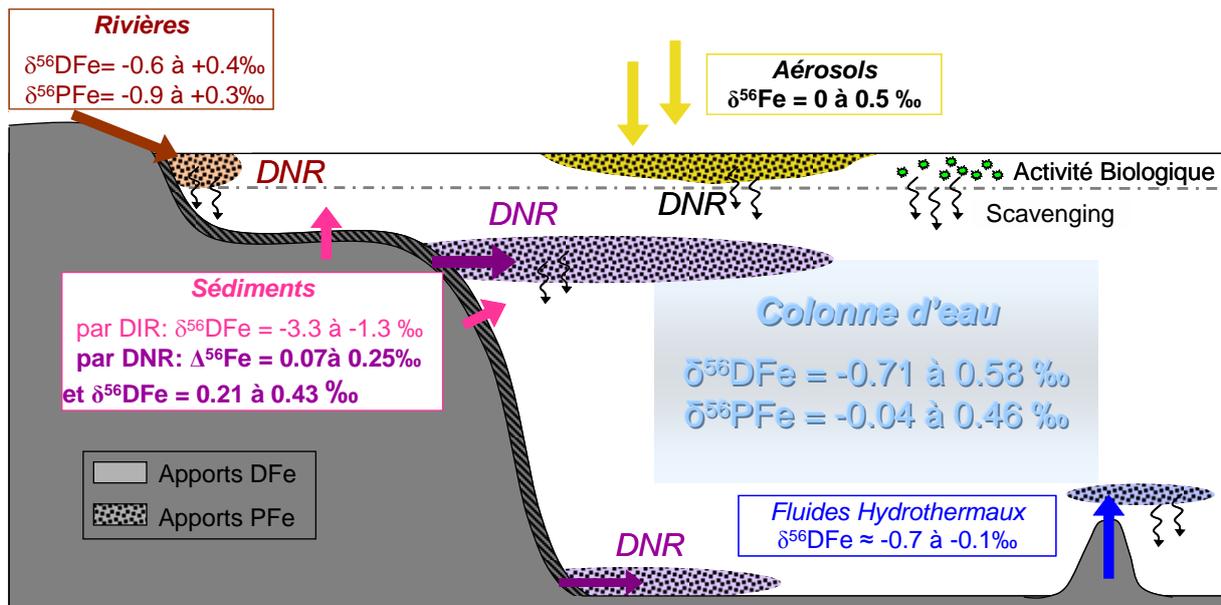


Figure 4.25 : Schéma du cycle des isotopes du fer dans l'océan revisité. Le $\Delta^{56}\text{Fe}$ correspond au $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$.

4.3 Processus internes

Les effets isotopiques des différents processus qui participent au cycle interne du fer sont difficiles à caractériser parce i) ils sont souvent masqués par la DNR de matériel lithogénique particulière et ii) parce que, même très loin des sources, ils interviennent rarement de manière isolée. Les effets de ces processus ici reportés ont été caractérisés sur le lieu privilégié du processus considéré, c'est-à-dire quand on a estimé que ce processus avait un impact déterminant sur la CI de l'échantillon.

4.3.1 Fractionnement isotopique à l'équilibre lié aux mécanismes de sorption

Les transferts par adsorption et désorption sont susceptibles d'être des processus permanents et ubiquistes dans l'eau de mer à partir du moment où une phase dissoute et une phase particulaire sont présentes. Ce sont ces processus qui effectuent probablement le plus d'échanges de fer entre les phases dissoutes et particulaires. Ils jouent donc un rôle dans toutes les réactions de transferts qui sont abordées ci-dessous.

Nous avons vu que l'échantillon profond du domaine ACC de BGH (S4, 1679m) est le plus propice pour l'étude de ces échanges, puisque aucun autre processus ne semble intervenir entre les fractions dissoutes et particulaires à cette profondeur. Les échanges de sorption induiraient donc un $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ à l'équilibre de $-0.34 \pm 0.11\%$.

A aucun moment nous n'avons évoqué l'effet que pouvaient avoir les ligands organiques sur les CI du Fe. Dans les processus d'adsorption / désorption, ces ligands jouent certainement un rôle très important, puisque ce sont eux qui contribuent à maintenir le DFe sous forme dissoute (souvent colloïdale). Ainsi le fractionnement associé aux échanges de sorption entre les fractions dissoutes et particulaires (déterminé ci-dessus) peut aussi être le résultat d'un fractionnement au cours de la complexation, lié à la complexation préférentielle des ligands avec du DFe léger.

Les fractionnements abordés dans la suite intègrent l'effet isotopique des échanges de sorption.

4.3.2 Reminéralisation

La reminéralisation bactérienne de la colonne d'eau qui consiste à dégrader la matière organique en suspension générerait une fraction DFe allégée par rapport à la fraction particulaire. Les eaux que nous avons mises en évidence comme étant soumises à de la reminéralisation bactérienne sont i) l'UCDW vers 420m dans le domaine ACC du secteur Atlantique de l'océan Austral (S4, BGH), ii) la même UCDW à 450m au-dessus du plateau des Kerguelen (KEOPS, C5), iii) les eaux intermédiaires de la région subtropicale de l'Atlantique sud (UDCW et AAIW à S1) et iv) l'AAIW du Pacifique central (EUCFe, S14). Leurs CI sont reportées à la table 4.7. Les CI du DFe correspondantes sont représentées en fonction de la concentration en O_2 dissous et de l'AOU à la figure 4.26.

Dans chacun des cas i) à iv), on mesure des $\delta^{56}\text{DFe}$ relativement légers par rapport au reste du profil. Ces valeurs sont respectivement $-0.66 \pm 0.08\%$, $-0.51 \pm 0.08\%$, $\sim -0.14\%$ et $+0.01 \pm 0.08\%$. Les CI du PFe étant presque toujours confondues avec la valeur crustale, ces échantillons présentent toujours des $E^{56}\text{Fe}_{\text{PFe-DFe}}$ négatifs : on mesure $-0.65 \pm 0.15\%$ ($E^{56}\text{Fe}_{(\text{PFe-DFe})}$) le plus élevé de notre étude

en i), $-0.18 \pm 0.11\%$ en iii) et -0.14% , et iv) $-0.10 \pm 0.12\%$ en moyenne. La figure 4.26B affiche une tendance des CI du DFe avec l'AOU qui est plus marquée qu'avec l'oxygène : plus l'AOU est élevée, plus la CI du DFe est faible. Cette tendance suggère que les CI du DFe dépendraient de l'AOU notamment, et donc de la reminéralisation. Les CI du PFe, quant à elles, semblent peu affectées par la reminéralisation. On peut envisager que plus la reminéralisation subie par l'eau de mer aurait été importante, plus le $E^{56}\text{Fe}_{\text{PFe-DFe}}$ serait négatif.

Table 4.7 : Résultats de CI et de concentrations du DFe et données d' O_2 et d'AOU pour les échantillons considérés représenter le processus de reminéralisation. L'incertitude sur le $\delta^{56}\text{Fe}$ est de 0.08% sauf pour le PFe dans les échantillons : à 849m EUCFe S14 et BGH S4, pour lesquels elle est de 0.09 et 0.12% respectivement.

Campagne	station	prof (m)	$[\text{O}_2]$ ($\mu\text{mol/kg}$)	AOU ($\mu\text{mol/kg}$)	masses d'eau	[DFe] (nM)	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	[PFe] (nM)	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	PFe / Fe tot	$E^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ (‰)	erreur $E^{56}\text{Fe}$ (‰)
EUCFe	S14	400	57,64	200	AAIW	0,61	0,01	0,87	0,15	0,59	-0,14	0,11
EUCFe	S14	849	75,58	225	AAIW	0,59	0,22	0,51	0,27	0,47	-0,06	0,12
BGH	S1	750	214,30	95	AAIW	0,59	-0,17	1,91	0,02	0,76	-0,20	0,11
BGH	S1	1250	165,00	159	UCDW	0,60	-0,12	1,78	0,04	0,75	-0,17	0,11
BGH	S4	416	174,90	160	UCDW	0,28	-0,66	0,25	-0,01	0,47	-0,65	0,15
KEOPS	C5	450	213,71	119	UCDW	0,93	-0,51					

Pour le cas iii) correspondant à la station S1 BGH, la fraction du PFe représentant plus de 75%, nous considérons que les échantillons présentent une forte influence lithogénique et que les CI mesurées ne sont pas seulement représentatives du processus de reminéralisation. Pour le cas iv) correspondant à la station du centre du Pacifique équatorial, d'intense processus de soustraction du fer se superpose à la reminéralisation dans l'AAIW. Nous n'utiliserons donc pas ces échantillons pour caractériser l'effet isotopique associé à la reminéralisation.

Nous avons mis en évidence le fractionnement relatif à la reminéralisation dans le domaine ACC de BGH (S4). En supposant que le PFe et le DFe sont à l'équilibre isotopique, on trouve un $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ de $-0.31 \pm 0.14\%$ (corrigé du fractionnement à l'équilibre lié aux processus de sorption). Ainsi on suggère que la reminéralisation dans la colonne d'eau induirait un fractionnement de $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})} = -0.31 \pm 0.14\%$, générant un DFe léger par rapport au PFe. Ce fractionnement serait donc de même tendance que le processus de DIR (avec une amplitude moindre) et que les fractionnements à l'équilibre entre le Fe(III) et le Fe(II) aqueux reportés pour des expériences in vitro, à savoir de favoriser les isotopes légers dans la phase contenant le Fe(II).

La tendance de la CI du DFe avec l'augmentation de l'AOU semble affecter l'ensemble des données de DFe, à savoir des $\delta^{56}\text{DFe}$ plus faibles pour les plus fortes AOU. La reminéralisation aurait donc un impact significatif sur la CI du DFe des eaux intermédiaires. Etant donné que le fractionnement associé ne présente pas une amplitude remarquable, seulement les masses d'eau ayant subi une importante reminéralisation, reflétée par une AOU élevée (à partir de $\sim 100\mu\text{mol/kg}$), présenteraient l'empreinte de ce processus.

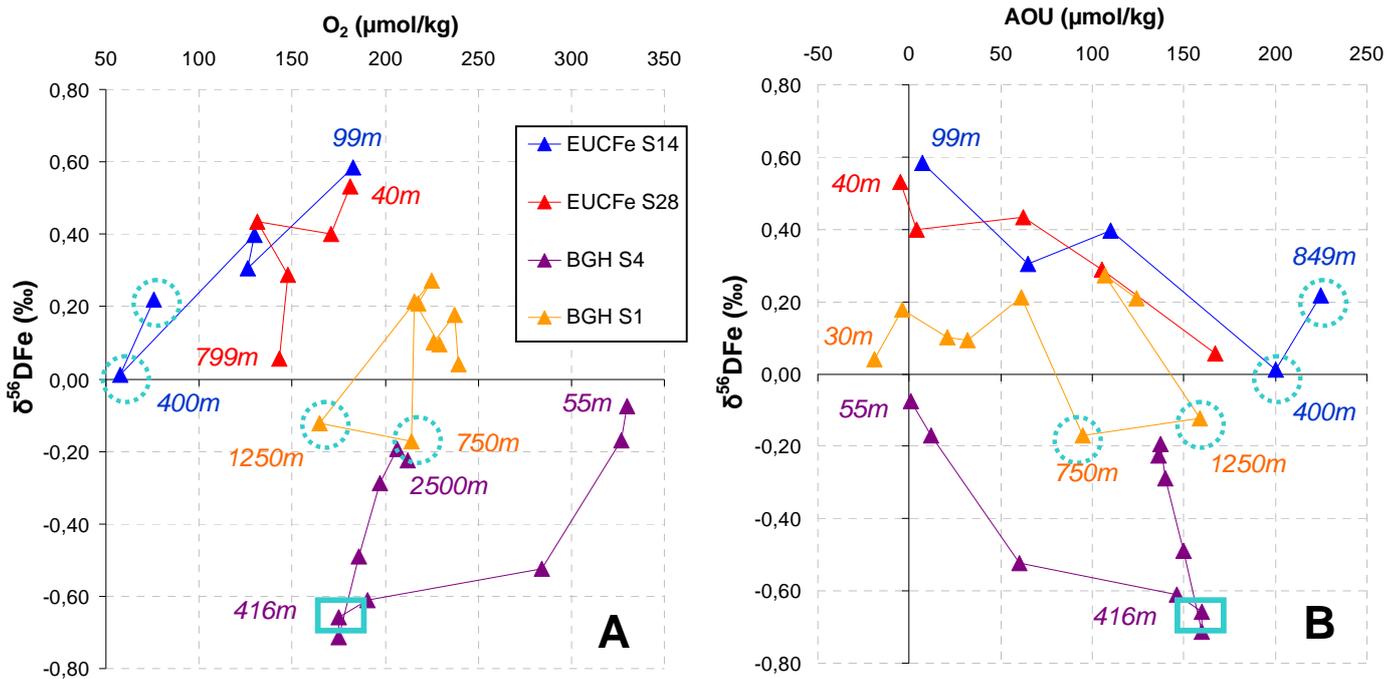


Figure 4.26 : CI du DFe en fonction de la concentration en oxygène dissous en A) et de l'AOU (Apparent Oxygen Utilisation) en B), pour les échantillons des campagnes BGH et EUCFe. Les ellipses turquoise indiquent les échantillons du minimum d'oxygène (listés à la table 4.7). Le rectangle turquoise représente l'échantillon utilisé pour caractériser le fractionnement associé à la reminéralisation.

4.3.3 Effet de la production primaire

Quelques-uns de nos échantillons coïncident avec la zone de maximum de fluorescence et donc de plus intense activité phytoplanctonique en surface. Parmi ces échantillons nous écarterons celui situé près de la côte PNG (S28) et dans la région subtropicale de l'Atlantique sud (S1). Ces deux échantillons comportant une fraction lithogénique non négligeable, on ne peut y observer l'effet de l'activité phytoplanctonique seul sur les CI du Fe. Il nous reste alors l'échantillon du centre du Pacifique équatorial (S14) et celui de la région ACC de l'Atlantique (S4). Les valeurs de CI du Fe mesurées dans ces échantillons sont respectivement de 0.58‰ et -0.07 ± 0.08 ‰ à S14 EUCFe et à S4 BGH dans le DFe, et de 0.46‰ et 0.05 ± 0.08 ‰ dans le PFe. Cela mène à des $E^{56}\text{Fe}_{\text{DFe-PFe}}$ observés variables : de +0.13 et -0.12‰ respectivement à S14 EUCFe et à S4 BGH. L'utilisation d'un modèle de Rayleigh nous a permis d'estimer un fractionnement associé à la consommation biologique de -0.40 ± 0.11 ‰ à -0.13 ± 0.07 ‰ à S4 de BGH et de -0.25 ± 0.10 à -0.13 ± 0.11 ‰ à S14 de EUCFe. Ce fractionnement serait donc de faible ampleur et induirait un alourdissement du DFe par rapport au PFe. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Guelke et Von Blanckenburg (2007) qui suggère que les organismes photosynthétiques préfèrent utiliser le Fe léger pour leur métabolisme.

Pour calculer ces fractionnements, d'importantes approximations ont été faites : concernant notamment l'état initial du modèle de Rayleigh et la nature des particules dans le maximum de fluorescence (on a supposé que toutes les particules $> 0.4\mu\text{m}$ étaient du phytoplancton et que le phytoplancton était essentiellement dans cette gamme de taille). Ces résultats sont donc à prendre avec précaution en attendant d'être confirmés. De plus, on peut imaginer que le fractionnement induit par la capture phytoplanctonique n'est pas toujours le même. Il pourrait dépendre de l'espèce de phytoplancton dominante, de son niveau de stress en fer, ou encore de sa surface réactive. En effet il

est très difficile de traiter séparément le fer qui est assimilé par les cellules phytoplanctoniques (intra-cellulaire) et celui qui est seulement adsorbé à leur surface. Dans le cas de l'échantillon de S4 BGH, nous avons corrigé les CI de l'effet supposé des mécanismes de sorption (défini à cette même station par $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})} = -0.34 \pm 0.11\%$ à l'équilibre). Cela suppose que ce dernier soit toujours le même quels que soient la nature des particules (inorganique ou cellule phytoplanctonique), leur surface ou leur nombre, ce qui ne semble pas évident. Une récente étude *in vitro* (Mulholland et al., 2010) a mis en évidence que le fer qui serait adsorbé à la surface d'organismes phytoplanctoniques serait préférentiellement du fer lourd, ce qui est en accord avec notre estimation des effets de sorption à 1679m à S4 BGH. En revanche pour l'échantillon de S14 EUFe, nous n'avons pas corrigé des mécanismes de sorption. Le fractionnement qu'on associe à la consommation phytoplanctonique dans ce cas englobe à la fois le fractionnement isotopiques liés à l'adsorption / désorption et celui généré par l'assimilation de DFe par les cellules phytoplanctoniques. Ces deux fractionnements restent donc à mieux contraindre pour généraliser le fractionnement isotopique associé à la consommation phytoplanctonique.

Chapitre 5 : Conclusions et perspectives

<i>1. Les principaux résultats</i>	<i>185</i>
<i>2. Les perspectives.....</i>	<i>187</i>

Alors que le cycle du fer dans l'océan pose encore de nombreuses questions, le principal objectif de ma thèse était d'explorer le potentiel des isotopes du fer dans la colonne d'eau à apporter des éléments de réponses, en mesurant pour la première fois des compositions isotopiques du fer dissous et particulaire dans l'océan.

1. LES PRINCIPAUX RESULTATS

Une méthode de mesure des isotopes du fer dissous dans l'eau de mer a d'abord été développée (Lacan, Radic et al., 2008 ; 2010). Alors qu'aucune méthode de ce type n'existait pour une eau de mer avec des concentrations inférieures à 2nM, la nôtre est spécialement adaptée à des concentrations aussi faibles que celles rencontrées en surface dans les zones HNLC (0.02nM). Pour les échantillons les moins concentrés, notre méthode autorise le traitement d'un échantillon aussi volumineux que 20L, avec un blanc de procédure atteignant seulement ~1.4ng (soit 1.3 pmol de fer par litre d'échantillons) permettant que celui-ci reste négligeable. Cette méthode reste encore aujourd'hui la seule à présenter une contribution du blanc si faible. Brièvement, elle consiste à préconcentrer l'échantillon préalablement filtré et acidifié à pH=1.75 sur une colonne NTA (Nitriloacétique acide) par flux gravitaire. L'éluat de cette préconcentration est ensuite purifié sur une colonne échangeuse d'anions (résine AG1X4) afin d'éliminer les éléments interférents et la presque totalité de la matrice résiduelle. Le rendement moyen de la procédure est de $91 \pm 25\%$ (2σ , $n=55$). L'utilisation d'un double spike injecté dans l'échantillon dès le début de la procédure permet de s'affranchir d'éventuels fractionnements isotopiques engendrés au cours de la chimie par un rendement <100% et de corriger ceux produits lors de l'analyse au MC-ICPMS. L'intercalibration des compositions isotopiques (CI) du fer dissous dans l'eau de mer (exercice inclus dans le programme GEOTRACES) a montré que nos résultats étaient en parfait accord avec ceux obtenus dans deux autres laboratoires internationaux.

Cette méthode a permis de mesurer pour la première fois la CI du fer dissous dans l'océan (Lacan, Radic et al., 2008). Nous avons également mesuré la CI dans des particules en suspension, fraction jusqu'alors jamais documentée dans l'océan. Les variations de $\delta^{56}\text{Fe}$ observées sont significatives (16 fois supérieures à l'incertitude) et océanographiquement cohérentes. Elles sont comprises entre -0.71 et +0.58‰, la phase dissoute présentant la plus grande variabilité.

L'étude du Pacifique équatorial a montré que la signature isotopique du fer dissous transportée dans le sous-courant équatorial (EUC), de +0.35‰ environ, est préservée depuis la région de Papouasie-Nouvelle-Guinée jusqu'au centre du Pacifique, ce qui permet de tracer l'origine du fer présent au centre du bassin. Cette signature positive implique que ce fer n'est pas issu du processus de dissolution réductrice bactérienne des sédiments (caractérisée par un $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{diss-part}}$ de -3.3 à -1.3‰), comme cela est généralement avancé. Nous proposons au contraire que le processus à l'origine du fer libéré dans l'EUC est une dissolution *non réductrice* (DNR) des sédiments. Par ailleurs, nos mesures de $\delta^{56}\text{Fe}$ dans les aérosols de cette région suggèrent que la signature isotopique atmosphérique est plus variable que considérée jusqu'à présent ; elle serait comprise entre la valeur crustale et +0.5‰.

L'étude de la CI du Fe dans les régions atlantico-australes fait apparaître deux types de provinces biogéochimiques très contrastées. La première serait soumise à d'importants apports lithogéniques d'origine sédimentaire. Comme dans le Pacifique équatorial, les CI du fer dissous et

particulaire traduisent des processus de dissolution non réductrice des sédiments dans les eaux qui ont été en contact avec la marge continentale africaine dans le domaine subtropical (dans le bassin du Cap de Bonne-Espérance), ou avec les sédiments du plateau des Kerguelen au dessus de celui-ci. Le second type de province biogéochimique, représenté principalement par le domaine du courant circumpolaire antarctique (ACC) de la section Atlantique, serait dominé par les échanges entre phase dissoute et particulaire. Dans ce domaine propice à l'étude des processus du cycle interne du fer dans la colonne d'eau (car à l'abri d'apport externe), nous avons mis en évidence un allègement de la CI de Fe de la phase dissoute dans le minimum d'oxygène, que nous interprétons comme résultant d'un fractionnement isotopique associé à la reminéralisation bactérienne de la matière organique. Ce processus serait comparable, bien que plus limité, à celui mis en évidence dans les eaux interstitielles sédimentaires (Severmann et al., 2010). Dans ce cadre, les études de spéciations redox du fer (mesures de Fe(II), d'H₂O₂) apparaissent particulièrement complémentaires aux études isotopiques. A l'inverse, le fractionnement isotopique engendré par la capture phytoplanctonique semble alourdir le réservoir dissous.

Considérés dans leur ensemble, nos résultats de CI du fer permettent de dégager des tendances générales du cycle isotopique du fer dans l'océan. D'abord la signature isotopique d'une masse d'eau semble se préserver sur des distances de l'ordre de 4000 km en dessous de la couche de surface, et dans la mesure où la masse d'eau ne subit pas de nouveaux apports externes de fer. Les variations de CI du fer semblent également cohérentes avec la biogéochimie de la colonne d'eau, puisqu'elles présentent une sensibilité particulière aux conditions d'oxygénation. Nos résultats soulignent l'importance et l'ubiquité des échanges entre la phase dissoute et particulaire au sein de la colonne d'eau. Les particules d'origine lithogénique, injectées en grandes quantités par les marges dans les masses d'eau, gommeraient la signature initiale de la masse d'eau pour ne laisser que la signature de la DNR du sédiment, soit un $\Delta^{56}\text{Fe}_{(\text{DFe-PFe})}$ de l'ordre de +0.2‰ pour des $\delta^{56}\text{Fe}$ du DFe moyens de +0.35‰. C'est seulement loin de ces apports que les CI du Fe exprimeraient véritablement des fractionnements isotopiques liés aux processus interne du cycle du fer, capture phytoplanctonique, adsorption/désorption ou reminéralisation. Tous ces processus présenteraient des amplitudes relativement faibles en comparaison à ceux mis en évidence dans la littérature (par exemple pour l'équilibre entre le Fe(II) et Fe(III) mis en évidence en phase aqueuse lors d'expériences in vitro ; Welch et al., 2003). Par conséquent, seulement les mécanismes dont l'effet se cumule sur le long terme seraient susceptibles de modifier la signature isotopique de la masse d'eau (c'est le cas de la reminéralisation pour l'UCDW).

Ainsi les isotopes du fer dans la colonne d'eau permettent de recueillir une multitude d'informations renseignant directement le cycle du fer dans l'océan. Les nouvelles signatures isotopiques mises en évidence pour les sources de fer à l'océan (dissolution non-réductrice de sédiment et aérosols) n'étant pas distinctes l'une de l'autre, l'étude des isotopes du fer à elle seule reste encore délicate pour l'identification des sources de fer à l'océan (pour laquelle une étude multi-traceurs est plus indiquée). Ainsi, plutôt qu'un traceur de sources, les isotopes du fer dans la colonne d'eau semblent plus appropriés pour tracer les processus, particulièrement ceux qui interviennent au moment de la libération du fer dans le milieu marin, aux interfaces.

2. LES PERSPECTIVES

Documenter l'océan : Nos données constituent cependant un jeu de données très limité pour caractériser le comportement d'un nouveau traceur. Il est indispensable de continuer à documenter la CI du fer de la colonne d'eau. Le programme GEOTRACES devrait permettre une avancée spectaculaire dans cette optique. Nous avons mis en évidence l'intérêt de documenter à la fois la fraction dissoute et la fraction particulaire.

Quantifier les fractionnements isotopiques internes à l'océan : Pour mieux comprendre et quantifier les fractionnements isotopiques qui s'opèrent dans la colonne d'eau, l'idéal serait de disposer d'autres mesures en océan ouvert, loin de toute advection et d'apports continentaux qui peuvent perturber les signaux générés par les échanges dissous-particulaires, de manière à pouvoir envisager des modèles simples de fractionnement isotopique. Des expériences in vitro doivent aussi être réalisées en parallèle pour réellement isoler un processus par rapport à un autre, comme ce qui a été fait pour les CI du Sr au cours de la dissolution de basaltes notamment (Jones et al., soumis).

Quantifier les fractionnements isotopiques aux interfaces de l'océan : Si des données de CI dans l'océan ouvert sont indispensables (dans des zones peu perturbées par des apports lithogéniques pour l'étude des processus du cycle interne du fer), des données de CI sont aussi nécessaires auprès des sources de fer à l'océan. Nous avons vu que notre connaissance des signatures isotopiques de poussières atmosphérique et des sédiments était à réévaluer. Non seulement il faut documenter de manières plus représentatives la CI dans les différentes sources, mais il faut aussi étudier en profondeur la signature isotopique transmise dans l'océan. Il s'agit ici de mettre en évidence les processus à l'interface (et leur effet isotopique) entre la source de fer et ce qu'il en reste après mélange avec l'eau de mer. Les fluides hydrothermaux semblent être particulièrement sensibles à cet interface, les variations isotopiques observées entre la CI initiale du fluide dans la cheminée (-0.1 à -0.7‰) et le panache stabilisé dans la colonne d'eau étant considérables (Dauphas et Rouxel, 2006). Il est probable qu'un couplage avec ^3He par exemple soit nécessaire pour renseigner de la CI du DFe et PFe exportée dans l'océan depuis les sources hydrothermales. De manière plus modérée, les CI du Fe au cours de la floculation en zone d'estuaire présenteraient un fractionnement très léger dans les particules et non significatif dans la phase dissoute (Escoube et al., 2009). Ainsi ces interfaces méritent une attention particulière puisqu'elles conditionneraient la CI du Fe qui va être enregistrée dans la masse d'eau.

Améliorer encore, et toujours, les performances analytiques : D'un point de vue strictement analytique, il faut continuer les efforts d'intercalibration, notamment pour valider notre méthode de mesure des particules en suspension dans la colonne d'eau, même si celle-ci est plus aisée que la mesure de la phase dissoute (l'intercalibration est en cours). Nos inter-comparaisons de concentrations en fer dissous avec le LEMAR (Brest), malgré une bonne correspondance de manière générale, ont montrés des différences significatives dans certains cas. Le facteur incriminé serait la durée de l'acidification de l'échantillon d'eau de mer. En effet, Chever et al. (2010b) ont mis en évidence qu'avec une durée d'acidification croissante, les concentrations en TDFe augmenteraient, en réponse à

une solubilisation accrue de fer colloïdale réfractaire. La comparaison avec nos résultats met aussi en évidence ce phénomène à partir de colloïdes $<0.20\mu\text{m}$. Ainsi il semble impératif de déterminer des temps d'acidification standards pour l'ensemble de la communauté.

Quand les progrès analytiques permettront la mesure de la CI dans des quantités de fer encore plus faibles que celles présentées dans ce manuscrit, alors la distinction des CI dans la fraction colloïdale et soluble sera possible et devrait mettre en évidence des processus probablement ignorés dans cette étude. Ces progrès analytiques ne semblent cependant pas envisageables à court terme.

Bibliographie

- Albarede, F., Beard, B., 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes. *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes* 55, 113-152.
- Anbar, A., 2004. Iron stable isotopes: beyond biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters* 217, 223-236.
- Anbar, A., Roe, J., Barling, J., Neelson, K., 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes. *Science* 288, 126-128.
- Arnold, G., Weyer, S., Anbar, A., 2004. Fe isotope variations in natural materials measured using high mass resolution multiple collector ICPMS. *Analytical Chemistry* 76, 322-327.
- Aumont, O., Bopp, L., 2006. Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies. *Global Biogeochemical Cycles* 20.
- de Baar, H., de Jong, J., 2001. Distributions, sources and sinks of iron in seawater, dans : *The biogeochemistry of iron in seawater*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. D. Turner and K. Hunter, Chichester, p. pp. 123-253.
- de Baar, H., Boyd, P., Coale, K., Landry, M., Tsuda, A., Assmy, P., Bakker, D., Bozec, Y., Barber, R., Brzezinski, M., Buesseler, K., Boye, M., Croot, P., Gervais, F., Gorbunov, M., Harrison, P., Hiscock, W., Laan, P., Lancelot, C., Law, C., Levasseur, M., Marchetti, A., Millero, F., Nishioka, J., Nojiri, Y., van Oijen, T., Riebesell, U., Rijkenberg, M., Saito, H., Takeda, S., Timmermans, K., Veldhuis, M., Waite, A., Wong, C., 2005. Synthesis of iron fertilization experiments: From the iron age in the age of enlightenment. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 110.
- de Baar, H., de Jong, J., Nolting, R., Timmermans, K., van Leeuwe, M., Bathmann, U., van der Loeff, M., Sildam, J., 1999. Low dissolved Fe and the absence of diatom blooms in remote Pacific waters of the Southern Ocean. *Marine Chemistry* 66, 1-34.
- Baker, A., Jickells, T., 2006. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes* 55.
- Barbeau, K., Kujawinski, E., Moffett, J., 2001a. Remineralization and recycling of iron, thorium and organic carbon by heterotrophic marine protists in culture. *Aquatic Microbial Ecology* 24, 69-81.
- Barbeau, K., Rue, E., Bruland, K., Butler, A., 2001b. Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron(III)-binding ligands. *Nature* 413, 409-413.
- Beard, B.L., Johnson, C.M., 2004. Fe Isotope Variations in the Modern and Ancient Earth and Other Planetary Bodies. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 319-357.
- Beard, B., Johnson, C., 1999. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials. *Geochimica & Cosmochimica Acta* 63, 1653-1660.
- Beard, B., Johnson, C., 2006. Comment on "Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS", by F. Poitrasson and R. Freydier [Chem. Geol. 222 132-147]. *Chemical Geology* 235, 201-204.
- Beard, B., Johnson, C., Cox, L., Sun, H., Neelson, K., Aguilar, C., 1999. Iron isotope biosignatures. *Science* 285, 1889-1892.
- Beard, B., Johnson, C., Skulan, J., Neelson, K., Cox, L., Sun, H., 2003a. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology* 195, 87-117.
- Beard, B., Johnson, C., Von Damm, K., Poulson, R., 2003b. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology* 31, 629-632.
- van Beek, P., Bourquin, M., Reyss, J., Souhaut, M., Charette, M., Jeandel, C., 2008. Radium isotopes to investigate the water mass pathways on the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 55, 622-637.
- Belshaw, N., Zhu, X., Guo, Y., O'Nions, R., 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 197, 191-195.

- Benitez-Nelson, C., Vink, S., Carrillo, J., Huebert, B., 2003. Volcanically influenced iron and aluminum cloud water deposition to Hawaii. *Atmospheric Environment* 37, 535-544.
- Bennett, S., Achterberg, E., Connelly, D., Statharn, P., Fones, G., Gernian, C., 2008. The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. *Earth and Planetary Science Letters* 270, 157-167.
- van den Berg, C., 1995. Evidence for Organic Complexation of Iron in Seawater. *Marine Chemistry* 50, 139-157.
- Bergquist, B., Boyle, E., 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 248, 54-68.
- Bergquist, B., Wu, J., Boyle, E., 2007. Variability in oceanic dissolved iron is dominated by the colloidal fraction. *Geochimica & Cosmochimica Acta* 71, 2960-2974.
- Blain, S., Guieu, U., Claustre, H., Leblanc, K., Moutin, T., Queguiner, B., Ras, J., Sarthou, G., 2004. Availability of iron and major nutrients for phytoplankton in the northeast Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography* 49, 2095-2104.
- Blain, S., Queguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbiere, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefevre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y., Picheral, M., Pondaven, P., Remenyi, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van Beek, P., Veldhuis, M., Vincent, D., Viollier, E., Vong, L., Wagener, T., 2007. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature* 446, 1070-U1.
- Blain, S., Sarthou, G., Laan, P., 2008. Distribution of dissolved iron during the natural iron-fertilization experiment KEOPS (Kerguelen Plateau, Southern Ocean). *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 55, 594-605.
- Boebel, O., Lutjeharms, J., Schmid, C., Zenk, W., Rossby, T., Barron, C., 2003. The Cape Cauldron: a regime of turbulent inter-ocean exchange. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 50, 57-86.
- Boukhalfa, H., Crumbliss, A., 2001. Kinetics and mechanism of a catalytic chloride ion effect on the dissociation of model siderophore hydroxamate-iron(III) complexes. *Inorganic Chemistry* 40, 4183-4190.
- Bowie, A., Achterberg, E., Blain, S., Boye, M., Croot, P., de Baar, H., Laan, P., Sarthou, G., Worsfold, P., 2003. Shipboard analytical intercomparison of dissolved iron in surface waters along a north-south transect of the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 84, 19-34.
- Bowie, A., Achterberg, E., Sedwick, P., Ussher, S., Worsfold, P., 2002. Real-time monitoring of picomolar concentrations of iron(II) in marine waters using automated flow injection-chemiluminescence instrumentation. *Environmental Science & Technology* 36, 4600-4607.
- Boyd, P., 2002. The role of iron in the biogeochemistry of the Southern Ocean and equatorial Pacific: a comparison of in situ iron enrichments. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49, 1803-1821.
- Boyd, P., Jickells, T., Law, C., Blain, S., Boyle, E., Buesseler, K., Coale, K., Cullen, J., de Baar, H., Follows, M., Harvey, M., Lancelot, C., Levasseur, M., Owens, N., Pollard, R., Rivkin, R., Sarmiento, J., Schoemann, V., Smetacek, V., Takeda, S., Tsuda, A., Turner, S., Watson, A., 2007. Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: Synthesis and future directions. *Science* 315, 612-617.
- Boye, M., Aldrich, A., van den Berg, C., de Jong, J., Veldhuis, M., de Baar, H., 2003. Horizontal gradient of the chemical speciation of iron in surface waters of the northeast Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 80, 129-143.

- Boye, M., van den Berg, C., 2000. Iron availability and the release of iron-complexing ligands by *Emiliania huxleyi*. *Marine Chemistry* 70, 277-287.
- Boye, M., van den Berg, C., de Jong, J., Leach, H., Croot, P., de Baar, H., 2001. Organic complexation of iron in the Southern Ocean. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 48, 1477-1497.
- Brantley, S., Liermann, L., Guynn, R., Anbar, A., Icopini, G., Barling, J., 2004. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 3189-3204.
- Bruland, K.W., Franks, R.P., Knauer, G.A., Martin, J.H., 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Analytica Chimica Acta* 105, 233-245.
- Bruland, K., Donat, J., Hutchins, D., 1991. Interactive Influences of Bioactive Trace-Metals on Biological Production in Oceanic Waters. *Limnology and Oceanography* 36, 1555-1577.
- Bruland, K., Rue, E., 2001. Analytical Methods for the Determination of Concentrations and Speciation of Iron, dans : *The biogeochemistry of iron in seawater*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. D. Turner and K. Hunter, Chichester, p. pp. 255-290.
- Bruland, K., Rue, E., Smith, G., 2001. Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: Implications for diatom blooms. *Limnology and Oceanography* 46, 1661-1674.
- Buck, K., Bruland, K., 2007. The physicochemical speciation of dissolved iron in the Bering Sea, Alaska. *Limnology and Oceanography* 52, 1800-1808.
- Bullen, T., White, A., Childs, C., Vivit, D., Schulz, M., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* 29, 699-702.
- Byrne, R.H., Kester, D.R., 1976. Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater. *Marine Chemistry* 4, 255-274.
- Canfield, D., 1989. Reactive Iron in Marine-Sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 53, 619-632.
- Canfield, D., Marais, D., 1993. Biogeochemical Cycles of Carbon, Sulfur, and Free Oxygen in a Microbial Mat. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57, 3971-3984.
- Canfield, D., Thamdrup, B., Hansen, J., 1993. The Anaerobic Degradation of Organic-Matter in Danish Coastal Sediments - Iron Reduction, Manganese Reduction, and Sulfate Reduction. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57, 3867-3883.
- Charlet, L., Tournassat, C., 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. *Aquatic Geochemistry* 11, 115-137.
- Chase, Z., Johnson, K., Elrod, V., Plant, J., Fitzwater, S., Pickell, L., Sakamoto, C., 2005. Manganese and iron distributions off central California influenced by upwelling and shelf width. *Marine Chemistry* 95, 235-254.
- Chen, M., Dei, R., Wang, W., Guo, L., 2003. Marine diatom uptake of iron bound with natural colloids of different origins. *Marine Chemistry* 81, 177-189.
- Chester, R., 1990. *Marine geochemistry*, Unwin Hyman. ed. London.
- Chever, F., Bucciarelli, E., Sarthou, G., Speich, S., Arhan, M., Penven, P., Tagliabue, A., 2010a. Physical speciation of iron in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 115.
- Chever, F., Sarthou, G., Bucciarelli, E., Blain, S., Bowie, A., 2010b. An iron budget during the natural iron fertilisation experiment KEOPS (Kerguelen Islands, Southern Ocean). *Biogeosciences* 7, 455-468.

- Chisholm, S., 2000. Oceanography - Stirring times in the Southern Ocean. *Nature* 407, 685-687.
- Coale, K., Fitzwater, S., Gordon, R., Johnson, K., Barber, R., 1996a. Control of community growth and export production by upwelled iron in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 379, 621-624.
- Coale, K., Johnson, K., Fitzwater, S., Gordon, R., Tanner, S., Chavez, F., Ferioli, L., Sakamoto, C., Rogers, P., Millero, F., Steinberg, P., Nightingale, P., Cooper, D., Cochlan, W., Landry, M., Constantinou, J., Rollwagen, G., Trasvina, A., Kudela, R., 1996b. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 383, 495-501.
- Coale, K., Johnson, K., Chavez, F., Buesseler, K., Barber, R., Brzezinski, M., Cochlan, W., Millero, F., Falkowski, P., Bauer, J., Wanninkhof, R., Kudela, R., Altabet, M., Hales, B., Takahashi, T., Landry, M., Bidigare, R., Wang, X., Chase, Z., Strutton, P., Friederich, G., Gorbunov, M., Lance, V., Hiltling, A., Hiscock, M., Demarest, M., Hiscock, W., Sullivan, K., Tanner, S., Gordon, R., Hunter, C., Elrod, V., Fitzwater, S., Jones, J., Tozzi, S., Koblizek, M., Roberts, A., Herndon, J., Brewster, J., Ladizinsky, N., Smith, G., Cooper, D., Timothy, D., Brown, S., Selph, K., Sheridan, C., Twining, B., Johnson, Z., 2004. Southern ocean iron enrichment experiment: Carbon cycling in high- and low-Si waters. *Science* 304, 408-414.
- Compton, J., Herbert, C., Schneider, R., 2009. Organic-rich mud on the western margin of southern Africa: Nutrient source to the Southern Ocean? *Global Biogeochemical Cycles* 23.
- Coppola, L., Roy-Barman, M., Mulsow, S., Povinec, P., Jeandel, C., 2006. Thorium isotopes as tracers of particles dynamics and deep water circulation in the Indian sector of the Southern Ocean (ANTARES IV). *Marine Chemistry* 100, 299-313.
- Croot, P., Bowie, A., Frew, R., Maldonado, M., Hall, J., Safi, K., La Roche, J., Boyd, P., Law, C., 2001. Retention of dissolved iron and Fe-II in an iron induced Southern Ocean phytoplankton bloom. *Geophysical Research Letters* 28, 3425-3428.
- Croot, P., Johansson, M., 2000. Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC). *Electroanalysis* 12, 565-576.
- Daughney, C., Chatellier, X., Chan, A., Kenward, P., Fortin, D., Suttle, C., Fowle, D., 2004. Adsorption and precipitation of iron from seawater on a marine bacteriophage (PWH3A-P1). *Marine Chemistry* 91, 101-115.
- Dauphas, N., Rouxel, O., 2006. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Reviews* 25, 515-550.
- Degens, E.T., Kempe, S., Richey, J.E., 1991. *Biogeochemistry of Major World Rivers*, 1er ed. John Wiley & Sons.
- Dideriksen, K., Baker, J., Stipp, S., 2006. Iron isotopes in natural carbonate minerals determined by MC-ICP-MS with a Fe-58-Fe-54 double spike. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 70, 118-132.
- Dideriksen, K., Baker, J., Stipp, S., 2008. Equilibrium Fe isotope fractionation between inorganic aqueous Fe(III) and the siderophore complex, Fe(III)-desferrioxamine B. *Earth and Planetary Science Letters* 269, 280-290.
- Duggen, S., Croot, P., Schacht, U., Hoffmann, L., 2007. Subduction zone volcanic ash can fertilize the surface ocean and stimulate phytoplankton growth: Evidence from biogeochemical experiments and satellite data. *Geophysical Research Letters* 34.
- Elderfield, H., Schultz, A., 1996. Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 24, 191-224.
- Elrod, V., Berelson, W., Coale, K., Johnson, K., 2004. The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets. *Geophysical Research Letters* 31.
- Escoube, R., Rouxel, O., Sholkovitz, E., Donard, O., 2009. Iron isotope systematics in estuaries: The case of North River, Massachusetts (USA). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73, 4045-4059.

- Falkowski, P., Raven, J., 1997. Aquatic Photosynthesis. Blackwell, Oxford.
- Fantle, M., DePaolo, D., 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 228, 547-562.
- Fine, R., Lukas, R., Bingham, F., Warner, M., Gammon, R., 1994. The Western Equatorial Pacific - a Water Mass Crossroads. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 99, 25063-25080.
- Fitzwater, S., Johnson, K., Elrod, V., Ryan, J., Coletti, L., Tanner, S., Gordon, R., Chavez, F., 2003. Iron, nutrient and phytoplankton biomass relationships in upwelled waters of the California coastal system. *Continental Shelf Research* 23, 1523-1544.
- Flament, P., Mattielli, N., Aimo, L., Choel, M., Deboudt, K., de Jong, J., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2008. Iron isotopic fractionation in industrial emissions and urban aerosols. *Chemosphere* 73, 1793-1798.
- Fung, I.Y., Meyn, S.K., Tegen, I., Doney, S.C., John, J.G., Bishop, J.K.B., 2000. Iron supply and demand in the upper ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 14, PP. 281-295.
- Galy, A., Belshaw, N., Halicz, L., O'Nions, R., 2001. High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 208, 89-98.
- Gerringa, L., Blain, S., Laan, P., Sarthou, G., Veldhuis, M., Brussaard, C., Viollier, E., Timmermans, K., 2008. Fe-binding dissolved organic ligands near the Kerguelen Archipelago in the Southern Ocean (Indian sector). *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 55, 606-621.
- Gledhill, M., van den Berg, C., 1994. Determination of Complexation of Iron(III) with Natural Organic Complexing Ligands in Seawater Using Cathodic Stripping Voltammetry. *Marine Chemistry* 47, 41-54.
- Gordon, A., Weiss, R., Smethie, W., Warner, M., 1992. Thermocline and Intermediate Water Communication Between the South-Atlantic and Indian Oceans. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 97, 7223-7240.
- Gordon, R., Coale, K., Johnson, K., 1997. Iron distributions in the equatorial Pacific: Implications for new production. *Limnology and Oceanography* 42, 419-431.
- Gordon, R., Johnson, K., Coale, K., 1998. The behaviour of iron and other trace elements during the IronEx-I and PlumEx experiments in the Equatorial Pacific. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 45, 995-1041.
- Guelke, M., Von Blanckenburg, F., 2007. Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environmental Science & Technology* 41, 1896-1901.
- Guieu, C., Bonnet, S., Wagener, T., Loye-Pilot, M., 2005. Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean? *Geophysical Research Letters* 32.
- Guieu, C., Martin, J., 2002. The level and fate of metals in the Danube River plume. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 54, 501-512.
- Han, Q., Moore, J., Zender, C., Measures, C., Hydes, D., 2008. Constraining oceanic dust deposition using surface ocean dissolved Al. *Global Biogeochemical Cycles* 22.
- Hand, J., Mahowald, N., Chen, Y., Siefert, R., Luo, C., Subramaniam, A., Fung, I., 2004. Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109.
- Holland, H.D., 1984. The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton University Press.
- Homoky, W., Severmann, S., Mills, R., Statham, P., Fones, G., 2009. Pore-fluid Fe isotopes reflect the extent of benthic Fe redox recycling: Evidence from continental shelf and deep-sea sediments. *Geology* 37, 751-754.

- Hutchins, D., Bruland, K., 1994. Grazer-Mediated Regeneration and Assimilation of Fe, Zn and Mn from Planktonic Prey. *Marine Ecology-Progress Series* 110, 259-269.
- Hutchins, D., Hare, C., Weaver, R., Zhang, Y., Firme, G., DiTullio, G., Alm, M., Riseman, S., Maucher, J., Geesey, M., Trick, C., Smith, G., Rue, E., Conn, J., Bruland, K., 2002. Phytoplankton iron limitation in the Humboldt Current and Peru Upwelling. *Limnology and Oceanography* 47, 997-1011.
- Hutchins, D., Witter, A., Butler, A., Luther, G., 1999. Competition among marine phytoplankton for different chelated iron species. *Nature* 400, 858-861.
- Ingle, C., Sharp, B., Horstwood, M., Parrish, R., Lewis, D., 2003. Instrument response functions, mass bias and matrix effects in isotope ratio measurements and semi-quantitative analysis by single and multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18, 219-229.
- Ingri, J., Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D., Widerlund, A., Andersson, P., Gustafsson, O., Forsling, W., Ohlander, B., 2006. Iron isotope fractionation in river colloidal matter. *Earth and Planetary Science Letters* 245, 792-798.
- Jacobs, A., Worwood, M., 1974. Iron in biochemistry and medicine. edited by A. Jacobs and M. Worwood. Academic Press, London. New York.
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Techine, P., Dutay, J., 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chemical Geology* 239, 156-164.
- Jickells, T., 1999. The inputs of dust derived elements to the Sargasso Sea; a synthesis. *Marine Chemistry* 68, 5-14.
- Jickells, T., An, Z., Andersen, K., Baker, A., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J., Boyd, P., Duce, R., Hunter, K., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P., Mahowald, N., Prospero, J., Ridgwell, A., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* 308, 67-71.
- Jickells, T., Spokes, L., 2001. Atmospheric iron inputs to the oceans, dans: The biogeochemistry of iron in seawater, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. D. Turner and K. Hunter, Chichester, p. pp. 41-84.
- Jeandel, C., Peucker-Ehrenbrink, B., Godderis, Y., Lacan, F., Aumont, O., Arsouze, T., soumis. Ocean margin processes affect biogeochemical cycles of climate-relevant elements Si, Ca Mg and Fe. *J. Earth and Planetary Science Letters*.
- Johansen, A., Shank, L., Pryor, S., en preparation. Aerosol Chemical Concentrations and Flux Estimates over the Tropical North and Equatorial Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*.
- John, S., Adkins, J., 2010. Analysis of dissolved iron isotopes in seawater. *Marine Chemistry* 119, 65-76.
- Johnson, C., Beard, B., 1999. Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 193, 87-99.
- Johnson, C., Beard, B., Beukes, N., Klein, C., O'Leary, J., 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 144, 523-547.
- Johnson, C., Beard, B., Roden, E., 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.
- Johnson, K., 2001. Iron supply and demand in the upper ocean: Is extraterrestrial dust a significant source of bioavailable iron? *Global Biogeochemical Cycles* 15, 61-63.

- Johnson, K., Chavez, F., Friederich, G., 1999. Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton. *Nature* 398, 697-700.
- Johnson, K., Coale, K., Elrod, V., Tindale, N., 1994. Iron Photochemistry in Seawater from the Equatorial Pacific. *Marine Chemistry* 46, 319-334.
- Johnson, K., Elrod, V., Fitzwater, S., Plant, J., Chavez, F., Tanner, S., Gordon, R., Westphal, D., Perry, K., Wu, J., Karl, D., 2003. Surface ocean-lower atmosphere interactions in the Northeast Pacific Ocean Gyre: Aerosols, iron, and the ecosystem response. *Global Biogeochemical Cycles* 17.
- Johnson, K., Gordon, R., Coale, K., 1997. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Marine Chemistry* 57, 137-161.
- Johnson, W., Miller, L., Sutherland, N., Wong, C., 2005. Iron transport by mesoscale Haida eddies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 52, 933-953.
- Jones, M., Pearce, C., Jeandel, C., Eiriksdottir, E., Gislason, S., Oelkers, E., Can riverine particulate material dissolution close the global strontium cycle? soumis à *Nature*
- de Jong, J., Schoemann, V., Lannuzel, D., Tison, J., Mattielli, N., 2008. High-accuracy determination of iron in seawater by isotope dilution multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-MC-ICP-MS) using nitrilotriacetic acid chelating resin for pre-concentration and matrix separation. *Analytica Chimica Acta* 623, 126-139.
- de Jong, J., Schoemann, V., Tison, J., Becquevort, S., Masson, F., Lannuzel, D., Petit, J., Chou, L., Weis, D., Mattielli, N., 2007. Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Analytica Chimica Acta* 589, 105-119.
- Journet, E., Desboeufs, K., Caquineau, S., Colin, J., 2008. Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility. *Geophysical Research Letters* 35.
- Kehm, K., Hauri, E., Alexander, C., Carlson, R., 2003. High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67, 2879-2891.
- Kineke, G., Woolfe, K., Kuehl, S., Milliman, J., Dellapenna, T., Purdon, R., 2000. Sediment export from the Sepik River, Papua New Guinea: evidence for a divergent sediment plume. *Continental Shelf Research* 20, 2239-2266.
- Klunder, M., Middag, R., de Baar, H., Laan, P., 2010. Dissolved Iron in the Southern Ocean (Atlantic sector). *Deep-Sea Research II*, doi:10.1016/j.dsr2.2010.10.042
- Kraemer, S., 2004. Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores. *Aquatic Sciences* 66, 3-18.
- Kraus, K., Nelson, F., 1955. In: *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy* (No. Paper 837). Geneva, United Nations.
- Kuehl, S., Brunskill, G., Burns, K., Fugate, D., Kniskern, T., Meneghini, L., 2004. Nature of sediment dispersal off the Sepik River, Papua New Guinea: preliminary sediment budget and implications for margin processes. *Continental Shelf Research* 24, 2417-2429.
- Kuma, K., Katsumoto, A., Shiga, N., Sawabe, T., Matsunaga, K., 2000. Variation of size-fractionated Fe concentrations and Fe(III) hydroxide solubilities during a spring phytoplankton bloom in Funka Bay (Japan). *Marine Chemistry* 71, 111-123.
- Kuma, K., Nishioka, J., Matsunaga, K., 1996. Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. *Limnology and Oceanography* 41, 396-407.
- Lacan, F., Jeandel, C., 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, 497-512.

- Lacan, F., Radic, A., Jeandel, C., Poitrasson, F., Sarthou, G., Pradoux, C., Freydier, R., 2008. Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean. *Geophysical Research Letters* 35.
- Lacan, F., Radic, A., Labatut, M., Jeandel, C., Poitrasson, F., Sarthou, G., Pradoux, C., Chmeleff, J., Freydier, R., 2010. High-Precision Determination of the Isotopic Composition of Dissolved Iron in Iron Depleted Seawater by Double Spike Multicollector-ICPMS. *Analytical Chemistry* 82, 7103-7111.
- Laes, A., Blain, S., Laan, P., Ussher, S., Achterberg, E., Treguer, P., de Baar, H., 2007. Sources and transport of dissolved iron and manganese along the continental margin of the Bay of Biscay. *Biogeosciences* 4, 181-194.
- Lam, P., Bishop, J., 2008. The continental margin is a key source of iron to the HNLC North Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters* 35.
- Lam, P., Bishop, J., Henning, C., Marcus, M., Waychunas, G., Fung, I., 2006. Wintertime phytoplankton bloom in the subarctic Pacific supported by continental margin iron. *Global Biogeochemical Cycles* 20.
- Landing, W., Lewis, B., 1991. Analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals, dans: *Marine Particles: Analysis and Characterization*.
- Landing, W., Bruland, K., 1987. The Contrasting Biogeochemistry of Iron and Manganese in the Pacific-Ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 51, 29-43.
- Lannuzel, D., Schoemann, V., de Jong, J., Tison, J., Chou, L., 2007. Distribution and biogeochemical behaviour of iron in the East Antarctic sea ice. *Marine Chemistry* 106, 18-32.
- Le Moigne, F., Boye, M., Masson, A., Corvaisier, R., Grossteffan, E., Guéneugues, A., Pondaven, P., Nelson, D., soumis. Biogeochemical features (nutrients, ammonium, chlorophyll-a, phaeopigments, particulate stocks) of the subtropical Atlantic and the Southern Ocean south off South Africa during the austral summer of the International Polar Year.
- Levasseur, S., Frank, M., Hein, J., Halliday, A., 2004. The global variation in the iron isotope composition of marine hydrogenetic ferromanganese deposits: implications for seawater chemistry? *Earth and Planetary Science Letters* 224, 91-105.
- Liu, X., Millero, F., 2002. The solubility of iron in seawater. *Marine Chemistry* 77, 43-54.
- Lohan, M., Aguilar-Islas, A., Franks, R., Bruland, K., 2005. Determination of iron and copper in seawater at pH 1.7 with a new commercially available chelating resin, NTA Superflow. *Analytica Chimica Acta* 530, 121-129.
- Longerich, H., Fryer, B., Strong, D., 1987. Determination of Lead Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 42, 39-48.
- Loscher, B., DeBaar, H., DeJong, J., Veth, C., Dehairs, F., 1997. The distribution of Fe in the Antarctic Circumpolar Current. *Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography* 44, 143-187.
- Lukas, R., Firing, E., 1984. The Geostrophic Balance of the Pacific Equatorial Undercurrent. *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers* 31, 61-66.
- Lutjeharms, J., VanBallegooyen, R., 1988. The Retroflexion of the Agulhas Current. *Journal of Physical Oceanography* 18, 1570-1583.
- Mackey, D., O'Sullivan, J., Watson, R., 2002. Iron in the western Pacific: a riverine or hydrothermal source for iron in the Equatorial Undercurrent? *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 49, 877-893.
- Macrellis, H., Trick, C., Rue, E., Smith, G., Bruland, K., 2001. Collection and detection of natural iron-binding ligands from seawater. *Marine Chemistry* 76, 175-187.

- Maldonado, M., Boyd, P., Harrison, P., Price, N., 1999. Co-limitation of phytoplankton growth by light and Fe during winter in the NE subarctic Pacific Ocean. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 46, 2475-2485.
- Malinovsky, D., Stenberg, A., Rodushkin, I., Andren, H., Ingri, J., Ohlander, B., Baxter, D., 2003. Performance of high resolution MC-ICP-MS for Fe isotope ratio measurements in sedimentary geological materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18, 687-695.
- Marechal, C., Telouk, P., Albarede, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156, 251-273.
- Martin, J., Coale, K., Johnson, K., Fitzwater, S., Gordon, R., Tanner, S., Hunter, C., Elrod, V., Nowicki, J., Coley, T., Barber, R., Lindley, S., Watson, A., Vanscoy, K., Law, C., Liddicoat, M., Ling, R., Stanton, T., Stockel, J., Collins, C., Anderson, A., Bidigare, R., Ondrusek, M., Latasa, M., Millero, F., Lee, K., Yao, W., Zhang, J., Friederich, G., Sakamoto, C., Chavez, F., Buck, K., Kolber, Z., Greene, R., Falkowski, P., Chisholm, S., Hoge, F., Swift, R., Yungel, J., Turner, S., Nightingale, P., Hatton, A., Liss, P., Tindale, N., 1994. Testing the Iron Hypothesis in Ecosystems of the Equatorial Pacific-Ocean. *Nature* 371, 123-129.
- Martin, J., Gordon, R., 1988. Northeast Pacific Iron Distributions in Relation to Phytoplankton Productivity. *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers* 35, 177-196.
- Martin, J.H., 1990. Glacial-Interglacial CO₂ Change: The Iron Hypothesis. *Paleoceanography* 5, 1-13.
- Measures, C., Landing, W., Brown, M., Buck, C., 2008. A commercially available rosette system for trace metal-clean sampling. *Limnology and Oceanography-Methods* 6, 384-394.
- Measures, C., Yuan, J., Resing, J., 1995. Determination of Iron in Seawater by Flow Injection-Analysis Using in-Line Preconcentration and Spectrophotometric Detection. *Marine Chemistry* 50, 3-12.
- Miller, W., Kester, D., 1994. Photochemical Iron Reduction and Iron Bioavailability in Seawater. *Journal of Marine Research* 52, 325-343.
- Millero, F., Sotolongo, S., Izaguirre, M., 1987. The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 793-801.
- Millero, F., 1998. Solubility of Fe(III) in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 154, 323-329.
- Milliman, J., Syvitski, J., 1992. Geomorphic Tectonic Control of Sediment Discharge to the Ocean - the Importance of Small Mountainous Rivers. *Journal of Geology* 100, 525-544.
- Mioni, C., Poorvin, L., Wilhelm, S., 2005. Virus and siderophore-mediated transfer of available Fe between heterotrophic bacteria: characterization using an Fe-specific bioreporter. *Aquatic Microbial Ecology* 41, 233-245.
- Moore, J., Braucher, O., 2008. Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean. *Biogeosciences* 5, 631-656.
- Moore, J., Doney, S., Glover, D., Fung, I., 2002. Iron cycling and nutrient-limitation patterns in surface waters of the World Ocean. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49, 463-507.
- Moore, W., 2010. The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean. *Annual Review of Marine Science* 2, 59-88.
- Mulholland, D., Poitrasson, F., Shirokova, S., González, A., Pokrovsky, O., Boaventura, G., Vieira, L., 2010. First data on Fe isotopic fractionation during its adsorption on phytoplankton biomass. *South American Symposium on Isotope Geology Brasília, July 2010, Brasilia*.
- Murray, R., Leinen, M., 1996. Scavenged excess aluminum and its relationship to bulk titanium in biogenic sediment from the central equatorial Pacific Ocean. *Geochimica & Cosmochimica Acta* 60, 3869-3878.

- Nicolaysen, P., Steinnes, E., Sjobakk, T., 2003. Pre-concentration of selected trace elements from seawater by co-precipitation on Mg(OH)(2). *Journal De Physique IV* 107, 945-948.
- Nishioka, J., Takeda, S., de Baar, H., Croot, P., Boye, M., Laan, P., Timmermans, K., 2005. Changes in the concentration of iron in different size fractions during an iron enrichment experiment in the open Southern Ocean. *Marine Chemistry* 95, 51-63.
- Nishioka, J., Takeda, S., Wong, C., Johnson, W., 2001. Size-fractionated iron concentrations in the northeast Pacific Ocean: distribution of soluble and small colloidal iron. *Marine Chemistry* 74, 157-179.
- Nodwell, L., Price, N., 2001. Direct use of inorganic colloidal iron by marine mixotrophic phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 46, 765-777.
- Obata, H., Karatani, H., Nakayama, E., 1993. Automated-Determination of Iron in Seawater by Chelating Resin Concentration and Chemiluminescence Detection. *Analytical Chemistry* 65, 1524-1528.
- Orsi, A., Nowlin, W., Whitworth, T., 1993. On the Circulation and Stratification of the Weddell Gyre. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 40, 169-203.
- Park, Y., Roquet, F., Durand, I., Fuda, J., 2008. Large-scale circulation over and around the Northern Kerguelen Plateau. *Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography* 55, 566-581.
- Poitrasson, F., 2006. On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chemical Geology* 235, 195-200.
- Poitrasson, F., Freyrier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology* 222, 132-147.
- Poitrasson, F., Halliday, A., Lee, D., Levasseur, S., Teutsch, N., 2004. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth and Planetary Science Letters* 223, 253-266.
- Pollard, R., Salter, I., Sanders, R., Lucas, M., Moore, C., Mills, R., Statham, P., Allen, J., Baker, A., Bakker, D., Charette, M., Fielding, S., Fones, G., French, M., Hickman, A., Holland, R., Hughes, J., Jickells, T., Lampitt, R., Morris, P., Nedelec, F., Nielsdottir, M., Planquette, H., Popova, E., Poulton, A., Read, J., Seeyave, S., Smith, T., Stinchcombe, M., Taylor, S., Thomalla, S., Venables, H., Williamson, R., Zubkov, M., 2009. Southern Ocean deep-water carbon export enhanced by natural iron fertilization. *Nature* 457, 577-U81.
- Poorvin, L., Rinta-Kanto, J., Hutchins, D., Wilhelm, S., 2004. Viral release of iron and its bioavailability to marine plankton. *Limnology and Oceanography* 49, 1734-1741.
- Radic, A., Lacan, F., Murray, J., 2011. Isotopic composition of dissolved iron in the equatorial Pacific Ocean: new constraints for the oceanic iron cycle. *Earth and Planetary Science Letters*.
- Raiswell, R., Benning, L., Tranter, M., Tulaczyk, S., 2008. Bioavailable iron in the Southern Ocean: the significance of the iceberg conveyor belt. *Geochemical Transactions* 9.
- Richardson, P., Lutjeharms, J., Boebel, O., 2003. Introduction to the "Inter-ocean exchange around southern Africa". *Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography* 50, 1-12.
- Rijkenberg, M., Fischer, A., Kroon, J., Gerringa, L., Timmermans, K., Wolterbeek, H., de Baar, H., 2005. The influence of UV irradiation on the photoreduction of iron in the Southern Ocean. *Marine Chemistry* 93, 119-129.
- Rijkenberg, M., Gerringa, L., Carolus, V., Velzeboer, I., de Baar, H., 2006. Enhancement and inhibition of iron photoreduction by individual ligands in open ocean seawater. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 70, 2790-2805.
- Roe, J., Anbar, A., Barling, J., 2003. Nonbiological fractionation of Fe isotopes: evidence of an equilibrium isotope effect. *Chemical Geology* 195, 69-85.
- Rouxel, O., Bekker, A., Edwards, K., 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state. *Science* 307, 1088-1091.

- Rouxel, O., Shanks, W., Bach, W., Edwards, K., 2008a. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific rise 9-10 degrees N. *Chemical Geology* 252, 214-227.
- Rouxel, O., Sholkovitz, E., Charette, M., Edwards, K., 2008b. Iron isotope fractionation in subterranean estuaries. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 72, 3413-3430.
- Rouxel, O., Auro, M., 2010. Iron Isotope Variations in Coastal Seawater Determined by Multicollector ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 34, 135-144.
- Rue, E., Bruland, K., 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, 117-138.
- Rue, E., Bruland, K., 1997. The role of organic complexation on ambient iron chemistry in the equatorial Pacific Ocean and the response of a mesoscale iron addition experiment. *Limnology and Oceanography* 42, 901-910.
- Saito, M., Schneider, D., 2006. Examination of precipitation chemistry and improvements in precision using the Mg(OH)₂ preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for high-throughput analysis of open-ocean Fe and Mn in seawater. *Analytica Chimica Acta* 565, 222-233.
- Sarthou, G., 2009. Le cycle biogéochimique du fer en milieu océanique (Habilitation à Diriger les Recherches). Université de Bretagne Occidentale.
- Sarthou, G., Baker, A., Blain, S., Achterberg, E., Boye, M., Bowie, A., Croot, P., Laan, P., de Baar, H., Jickells, T., Worsfold, P., 2003. Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 50, 1339-1352.
- Sarthou, G., Bucciarelli, E., Chever, F., Arhan, M., Speich, S., Gonzales-Davila, M., Santan-Casiano, J., Messenger, C., Key, E.E.A., en préparation. Fe(II) concentrations in the Atlantic sector of the Southern Ocean along a transect from the subtropical domain to the Weddell Sea Gyre. *Ocean Sciences*.
- Sarthou, G., Jeandel, C., 2001. Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the Western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 74, 115-129.
- Sarthou, G., Jeandel, C., Brisset, L., Amouroux, D., Besson, T., Donard, O., 1997. Fe and H₂O₂ distributions in the upper water column in the Indian sector of the Southern Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 147, 83-92.
- Schauble, E., Rossman, G., Taylor, H., 2004. Theoretical estimates of equilibrium chromium-isotope fractionations. *Chemical Geology* 205, 99-114.
- Schmidt, M., Hutchins, D., 1999. Size-fractionated biological iron and carbon uptake along a coastal to offshore transect in the NE Pacific. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 46, 2487-2503.
- Schoenberg, R., von Blanckenburg, F., 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, 257-272.
- Sedwick, P., Blain, S., Queguiner, B., Griffiths, F., Fiala, M., Bucciarelli, E., Denis, M., 2002. Resource limitation of phytoplankton growth in the Crozet Basin, Subantarctic Southern Ocean. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 49, 3327-3349.
- Sedwick, P., DiTullio, G., 1997. Regulation of algal blooms in Antarctic shelf waters by the release of iron from melting sea ice. *Geophysical Research Letters* 24, 2515-2518.
- Sedwick, P., Sholkovitz, E., Church, T., 2007. Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 8.

- Severmann, S., Johnson, C., Beard, B., German, C., Edmonds, H., Chiba, H., Green, D., 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 degrees 14' N. *Earth and Planetary Science Letters* 225, 63-76.
- Severmann, S., Johnson, C., Beard, B., McManus, J., 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, 2006-2022.
- Severmann, S., Lyons, T., Anbar, A., McManus, J., Gordon, G., 2008. Modern iron isotope perspective on the benthic iron shuttle and the redox evolution of ancient oceans. *Geology* 36, 487-490.
- Severmann, S., McManus, J., Berelson, W., Hammond, D., 2010. The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 74, 3984-4004.
- Shank, L., Johansen, A., soumis. Size-Resolved Aerosol Iron and Chemical Speciation over the Central Equatorial Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*.
- Shannon, L., Nelson, G., 1996. The Benguela: Large scale features and processes and system variability, dans: *The South Atlantic: Present and Past Circulation*. Wefer et al., Berlin, p. pp. 211-217.
- Sharma, M., Polizzotto, M., Anbar, A., 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 194, 39-51.
- Sherrell, R.M., Boyle, E.A., 1992. The trace metal composition of suspended particles in the oceanic water column near Bermuda. *Earth and Planetary Science Letters* 111, 155-174.
- Sholkovitz, E., Elderfield, H., Szymczak, R., Casey, K., 1999. Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry* 68, 39-57.
- Siebert, C., Nagler, T., Kramers, J., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2, art. no.-2000GC000124.
- Skulan, J., Beard, B., Johnson, C., 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochimica & Cosmochimica Acta* 66, 2995-3015.
- Slemons, L., Murray, J., Resing, J., Paul, B., Dutrieux, P., 2010. Western Pacific coastal sources of iron, manganese and aluminum to the Equatorial Undercurrent. *Global Biogeochemical Cycles*.
- Slomp, C., Malschaert, J., Lohse, L., VanRaaphorst, W., 1997. Iron and manganese cycling in different sedimentary environments on the North Sea continental margin. *Continental Shelf Research* 17, 1083-1117.
- Spokes, L.J., Jickells, T.D., 1996. Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater. *Aquat Geochem* 1, 355-374.
- Stallard, R., Edmond, J., 1987. Geochemistry of the Amazon .3. Weathering Chemistry and Limits to Dissolved Inputs. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 92, 8293-8302.
- Stenberg, A., Malinovsky, D., Rodushkin, I., Andren, H., Pontner, C., Ohlander, B., Baxter, D., 2003. Separation of Fe from whole blood matrix for precise isotopic ratio measurements by MC-ICP-MS: a comparison of different approaches. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18, 23-28.
- Strelow, F., 1980. Improved Separation of Iron from Copper and Other Elements by Anion-Exchange Chromatography on a 4-Percent Cross-Linked Resin with High-Concentrations of Hydrochloric-Acid. *Talanta* 27, 727-732.
- Stumm, W., Morgan, J., 1996. *Aquatic Chemistry*.
- Sunda, W., 2001. Bioavailability and bioaccumulation of iron in the sea, dans: *The biogeochemistry of iron in seawater*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. D. Turner and K. Hunter, Chichester, p. pp. 41-84.

- Sunda, W., Huntsman, S., 1995. Iron Uptake and Growth Limitation in Oceanic and Coastal Phytoplankton. *Marine Chemistry* 50, 189-206.
- Tachikawa, K., 1997. Apport des 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 N-E (sites EUMELI).
- Tagliabue, A., Bopp, L., Aumont, O., 2009. Evaluating the importance of atmospheric and sedimentary iron sources to Southern Ocean biogeochemistry. *Geophysical Research Letters* 36.
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J., Bowie, A., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., Jeandel, C., 2010. Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nature Geoscience* 3, 252-256.
- Taylor, P., Maeck, R., Hendrickx, F., Debievre, P., 1993. The Gravimetric Preparation of Synthetic Mixtures of Iron Isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 128, 91-97.
- Taylor, S., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1273-1285.
- Thamdrup, B., 2000. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. *Advances in Microbial Ecology*, Vol 16 16, 41-84.
- Tomczak, M., Godfrey, J.S., 2003. *Regional Oceanography : an Introduction*. 2nd edn.
- Toner, B., Fakra, S., Manganini, S., Santelli, C., Marcus, M., Moffett, J., Rouxel, O., German, C., Edwards, K., 2009. Preservation of iron(II) by carbon-rich matrices in a hydrothermal plume. *Nature Geoscience* 2, 197-201.
- Ussher, S., Achterberg, E., Sarthou, G., Laan, P., de Baar, H., Worsfold, P., 2010. Distribution of size fractionated dissolved iron in the Canary Basin. *Marine Environmental Research* 70, 46-55.
- Ussher, S., Achterberg, E., Worsfold, P., 2004. Marine Biogeochemistry of Iron. *Environmental Chemistry* 1, 67-80.
- Ussher, S., Worsfold, P., Achterberg, E., Laes, A., Blain, S., Laan, P., de Baar, H., 2007. Distribution and redox speciation of dissolved iron on the European continental margin. *Limnology and Oceanography* 52, 2530-2539.
- VanBallegooyen, R., Grundlingh, M., Lutjeharms, J., 1994. Eddy Fluxes of Heat and Salt from the Southwest Indian-Ocean into the Southeast Atlantic-Ocean - a Case-Study. *Journal of Geophysical Research-Oceans* 99, 14053-14070.
- vanderWalt, T., Coetzee, P., 1996. Behaviour of Mo, Al, As, Cs, Sn, Sb, Pd, Rh, Ru, Ge, Se and Te on the macroporous resin AG MP-1 in alkaline medium. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 356, 425-429.
- Venchiarutti, C., Jeandel, C., Roy-Barman, M., 2008. Particle dynamics study in the wake of Kerguelen Island using thorium isotopes. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 55, 1343-1363.
- Waeles, M., Baker, A., Jickells, T., Hoogewerff, J., 2007. Global dust teleconnections: aerosol iron solubility and stable isotope composition. *Environmental Chemistry* 4, 233-237.
- Walczyk, T., von Blanckenburg, F., 2002. Natural iron isotope variations in human blood. *Science* 295, 2065-2066.
- Watson, A., 2001. Iron limitation in the Oceans, dans: *The biogeochemistry of iron in seawater*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. D. Turner and K. Hunter, Chichester, p. pp. 9-39.
- Welch, K., Davis, T., Aust, S., 2002. Iron autoxidation and free radical generation: Effects of buffers, ligands, and chelators. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 397, 360-369.

- Welch, S., Beard, B., Johnson, C., Braterman, P., 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67, 4231-4250.
- Wells, M., Mayer, L., 1991. The Photoconversion of Colloidal Iron Oxyhydroxides in Seawater. *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers* 38, 1379-1395.
- Wells, M., Price, N., Bruland, K., 1995. Iron Chemistry in Seawater and Its Relationship to Phytoplankton - a Workshop Report. *Marine Chemistry* 48, 157-182.
- Wells, M., Zorkin, N., Lewis, A., 1983. The Role of Colloid Chemistry in Providing a Source of Iron to Phytoplankton. *Journal of Marine Research* 41, 731-746.
- Wen, L., Santschi, P., Gill, G., Paternostro, C., 1999. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry* 63, 185-212.
- Weyer, S., Schwieters, J., 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 226, 355-368.
- Witter, A., Hutchins, D., Butler, A., Luther, G., 2000. Determination of conditional stability constants and kinetic constants for strong model Fe-binding ligands in seawater. *Marine Chemistry* 69, 1-17.
- Wu, J., 2007. Determination of picomolar iron in seawater by double Mg(OH)₂ precipitation isotope dilution high-resolution ICPMS. *Marine Chemistry* 103, 370-381.
- Wu, J., Boyle, E., Sunda, W., Wen, L., 2001. Soluble and colloidal iron in the oligotrophic North Atlantic and North Pacific. *Science* 293, 847-849.
- Wu, J., Boyle, E., 1997. Low blank preconcentration technique for the determination of lead, copper, and cadmium in small-volume seawater samples by isotope dilution ICPMS. *Analytical Chemistry* 69, 2464-2470.
- Wu, J., Boyle, E., 1998. Determination of iron in seawater by high-resolution isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after Mg(OH)₂ coprecipitation. *Analytica Chimica Acta* 367, 183-191.
- Wu, J., Luther, G., 1996. Spatial and temporal distribution of iron in the surface water of the northwestern Atlantic Ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 60, 2729-2741.
- Zhang, Y., Lacan, F., Jeandel, C., 2008. Dissolved rare earth elements tracing lithogenic inputs over the Kerguelen Plateau (Southern Ocean). *Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography* 55, 638-652.
- Zhuang, G., Duce, R., 1993. The Adsorption of Dissolved Iron on Marine Aerosol-Particles in Surface Waters of the Open-Ocean. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* 40, 1413-1429.

Annexes

<i>Annexe 1 : Protocoles de Lavage</i>	207
<i>Annexe 2 : Protocole d'attaque des échantillons particuliers pour l'analyse du fer</i>	209
<i>Annexe 3 : Divers blancs de fer</i>	211
<i>Annexe 4 : Guide d'utilisation du Neptune pour mesurer la CI du Fe</i>	213
<i>Annexe 5 : Rendements de colonnes AGIX4</i>	223
<i>Annexe 6 : Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean (Lacan, Radic et al., 2008)</i>	229
<i>Annexe 7 : Concentrations en Al dans les échantillons de particules en suspension du Pacifique équatorial</i>	235
<i>Annexe 8 : Concentration et composition isotopique du Fe dans des échantillons de surface aux stations 7 et 23 de EUCFe</i>	239

ANNEXE 1 : PROTOCOLES DE LAVAGE

On n'utilise pas les mêmes protocoles de lavage suivant la nature des matériaux utilisés et suivant leur contenance. Ainsi la vaisselle du téflon est préférentiellement effectuée à chaud pour limiter les temps de lavage (sur plaques chauffantes) alors que la vaisselle du plastique est effectuée à froid. Pour limiter la quantité d'acide à utiliser lors du lavage des contenants rigides de grande contenance (typiquement les bidons de 10L), on utilise une solution d'acide de la plus faible molarité possible, on les remplit à la moitié avec la solution de lavage et on les retourne après 24 h minimum (de manière à ce que chaque paroi du bidon ait été en contact pendant 24h avec la solution de lavage).

Les protocoles de lavage sont reportés à la table A.1. Pour tous les protocoles de lavages suivants on effectue 3 rinçages à l'eau mQ avant et après chaque lavage excepté pour les filtres, auquel cas on effectue autant de lavages que nécessite un retour au pH neutre de l'eau de rinçage.

- Les protocoles 1 et 2 sont utilisés pour le lavage des savillex. Le protocole 2, comportant un premier lavage à l'acide hydrofluorhydrique (HF), est utilisé pour les savillex dont l'historique est douteux, qui sont neufs ou qui ont été utilisés pour des attaques de particules. Pour tous les savillex, l'extérieur est d'abord frotté avec un papier imbibé d'acétone puis rincé dans un bain d'eau mQ.

- le protocole 1 est aussi utilisé pour le lavage des bouteilles téflon ou de tout autre accessoire en téflon pouvant être mis dans un grand béccher téflon (e.g., pinces téflon, raccords en téflon).

- le protocole 3 est utilisé pour les godets en téflon.

- le protocole 4 est utilisé pour tout accessoire en plastique (FEP, PP, HDPE, LDPE) : les cônes de pipette, les piluliers, les robinets qui se visent sur les cubis, les éprouvettes, les tuyaux plastiques, les bouteilles plastiques, les boîtes de pétri, les pinces plastique, etc. Les récipients (type piluliers et bouteilles) sont remplis de la solution de lavage alors que les autres accessoires sont lavés en immersion dans la solution de lavage à l'aide d'une boîte étanche.

- le protocole 5 est utilisé pour les cubis souples et bidons dans lesquels sont stockés les échantillons d'eau de mer.

- le protocole 6 est utilisé pour le lavage des filtres.

- le protocole 7 est utilisé pour le lavage des systèmes de filtration.

- le protocole 8 est utilisé pour le lavage des tuyaux téflon. Avant la première utilisation on effectue deux fois ce protocole.

Les acides utilisés pour les lavages sont soit « bruts », i.e., le bas de gamme de ce qu'on trouve dans le commerce, soit « 1Q » qui signifie distillé une fois. Ces acides ne sont pas recyclés d'un lavage à l'autre.

Table A.1: Caractéristiques principales des protocoles de lavages utilisés au cours de cette thèse.

	Solution de lavage	type de lavage			Durée et température du lavage	Stockage
		immersion	remplis	un fond		
protocole 1 : savillex téflon (classique)	Lavage 1 : Eau régale Brut			x	au moins 2h à 170°C	rempli d'eau mQ
	Lavage 2 : HCl 1Q ~10M			x	au moins 2h à 170°C	
protocole 2 : savillex téflon (après attaques)	Lavage 2 : HF 2,3M			x	au moins 2h à 170°C	rempli d'eau mQ
	Lavage 3 : Eau régale Brut			x	au moins 2h à 170°C	
	Lavage 4 : HCl 1Q ~10M			x	au moins 2h à 170°C	
	Lavage 1 : Eau régale Brut ~4M	x			au moins 2h à 170°C	
protocole 3 : godets téflon	Lavage 2 : HCl 1Q 2M	x			au moins 2h à 170°C	à sec
	Lavage 3 : eau mQ	x			au moins 2h à froid	
	Lavage 1 : HCl brut 0,5M	x	x		au moins 24h à froid	
protocole 4 : plastique	Lavage 2 : HCl 1Q 0,5M	x	x		au moins 24h à froid	à sec ou avec un fond d'eau mQ
	Lavage 1 : HCl brut 0,5M		x		au moins 24h à froid	
protocole 5 : cubis et bidons	Lavage 2 : HCl 1Q 0,3M		x		au moins 24h à froid	rempli d'eau mQ
	Lavage 1 : HCl brut 1M	x			24h à froid (ne pas dépasser)	
protocole 6 : filtres	Lavage 2 : HCl 1Q 1M	x			48h à froid (ne pas dépasser)	immergé dans l'eau mQ
	Lavage 1 : HCl brut 0,2M	x			une semaine à froid	
protocole 7 : système de filtration	Lavage 2 : HCl 1Q 0,2M	x			une semaine à froid	à sec
	Lavage 1 : HNO ₃ 1Q 1,5M		x		24h à froid	
protocole 8 : circuit téflon						rempli d'eau mQ

ANNEXE 2 : PROTOCOLE D'ATTAQUE DES ECHANTILLONS PARTICULAIRES 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 en téflon 300 ml et 20 ml (savillex), lavés selon le protocole détaillé en annexe 1
- 2 pinces téflons, lavées selon le protocole détaillé en annexe 1
- une pissette d'eau mQ

Protocole

- 1- Ouvrir la boîte de pétri ou le bécher. Noter l'aspect des filtres : couleur, quantité de matière, la présence de particules visibles à l'œil nu, ou toute autre hétérogénéité du filtre.
- 2- Attraper le filtre avec une ou deux pince(s) propre(s) (rincée(s) à l'eau mQ avant et après utilisation) et l'étaler dans le fond d'un bécher 300ml propre.
- 3- Rincer la boîte de pétri ou le bécher qui contenait le filtre avec 5 ml d'HCl 6M, agiter puis transvaser dans le bécher 300ml avec le filtre. Répéter 2 fois cette opération (de manière à avoir 15ml d'HCl 6M dans le bécher 300ml).
- 4- Ajouter 2,5ml HNO₃ 14M dans le bécher 300ml. Le filtre doit entièrement baigner dans la solution. Mettre à chauffer sur plaque à 130°C, béchers fermés, pendant 90 min... puis retirer des plaques et laisser refroidir (45min).
- 5- Ajouter 0,5 ml d'HF 23M Suprapur dans le savillex 300ml et remettre à chauffer sur plaques à 130°C béchers fermés pendant 90 min... puis retirer des plaques, laisser refroidir (45min max).
- 6- À 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). On peut éventuellement conserver le filtre rincé dans la boîte de pétri d'origine ou dans un pilulier propre labellisé.
- 7- Mettre à évaporer partiellement la solution de leaching à 160°C. Quand il ne reste plus que 5ml de solution à évaporer, retirer des plaques pour vérifier l'aspect de la solution (le noter) et s'assurer que toute la matière a été dissoute.
- 8- Transvaser dans un bécher 20ml et évaporer à sec.

Variantes :

- Pour les filtres en téflon d'aérosols (47mm de diamètre), on préférera utiliser des béchers 60 ou 90ml permettant au filtre de se coincer dans le fond, alors qu'il flotte à la surface de la solution d'attaque dans un savillex 300ml.

- Pour les filtres Supor®, ce protocole dissout partiellement le filtre, ce qui rend le filtre dur et friable et rend impossible de retirer entièrement le filtre lessivé de la solution d'attaque. Dans ce cas on procède successivement : i) à évaporation totale de la solution d'attaque avec les fragments de filtres, ii) à reprise du dépôt dans 0.7ml d' HNO_3 0.3M, iii) à un passage aux ultrasons de la solution de 0.7ml et iv) à micro filtration de cette solution (la fraction solide sera jetée).

ANNEXE 3 : DIVERS BLANCS DE FER

Blancs de l'air ambiant des salles blanches du Legos

Deux béciers de 300ml contenant 100ml d'eau mQ ont été placés ouverts pendant 25 jours à différents endroits dans les salles blanches du LEGOS afin de comparer le niveau de propreté de l'air ambiant. La « hotte Fer » est une enceinte alimentée en permanence par un flux d'air filtré (sur un filtre HEPA qui est situé sur la face supérieure de l'enceinte). Le flux d'air entrant dans l'enceinte est régulé de manière à ce que l'air de la pièce ne puisse pas entrer dans l'enceinte, protégeant ainsi l'échantillon. A l'inverse les sorbonnes ne protègent pas l'échantillon puisqu'elles aspirent en permanence de l'air de la pièce dans l'enceinte. Ainsi la hotte fer est l'espace le plus propre, suivi de l'air ambiant de la salle externe puis de la salle de distillation. L'air ambiant de la salle interne est le plus sale des 3 salles. Ces blancs sont reportés à la table A.2.

Table A.2: Blancs de fer de l'air ambiant des différentes salles blanches du LEGOS.

	Fe récupéré par 2 béciers de 300ml en 25 jours	ng/m ² /jour
sous la hotte Fer	8	34
en salle externe	92	366
en salle de distillation	161	639
sous la sorbonne de la salle de distillation	326	1297
en salle interne	1120	4457
sous la sorbonne de la salle interne	1932	7688

Blancs divers

Dans le même esprit que les blancs de pipetage, on cherche à connaître la contamination en fer que peuvent apporter divers accessoires de la salle blanche. Les tests présentés à la table A.3 sont obtenus en immergeant l'accessoire 15s dans un bécher contenant 1 ml d'acide. On a ainsi immergé un gant utilisé depuis 1h, un papier type kimwip (non pelucheux) de deux marques différentes (la boîte grise et la boîte verte), un film type vitafilm, du parafilm (le côté qui était protégé par la pellicule de papier) et du papier classique absorbant type sopalin. Ainsi on a pu déterminer que la surface protégée du parafilm et du vitafilm était peu ou pas contaminante en fer, que les kimwips issus de la boîte grise sont plus propres en fer que ceux de la boîte verte, eux-mêmes plus propres que le papier absorbant.

Table A.3: Blancs de fer issus de gant, de kimwips, de parafilm, de vitafilm, de papier absorbant.

	HCl 6M	HNO ₃ 7M
gant	90.614	114.819
kimwip vert	142.091	55.252
kimwip gris	21.457	13.270
parafilm	0.383	0.708
vitafilm	0.491	0.405
papier	343.271	397.396

ANNEXE 4 : GUIDE D'UTILISATION DU NEPTUNE POUR MESURER LA CI DU FE

Fiche n°1 – Démarrage et allumage du plasma avec l'Apex

- 1- Mettre en place les cônes LEGOS et éventuellement l'injecteur LEGOS.
- 2- Brancher l'Apex. Le tuyau en verre doit être positionné hermétiquement sur l'injecteur (bien axé, avec une pince).
- 3- Mettre en place le micronébuliseur LEGOS.
- 4- Allumer l'apex, clipser les tuyaux sur la pompe péristaltique de celui-ci et vérifier qu'il y ait une poubelle d'installer à la sortie des tuyaux du drain. Le bouton rouge doit être en mode 1 (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- Allumer l'ordinateur. Ouvrir la session Neptune, pas de mot de passe. Dans le Répertoire Neptune Software, Cliquer sur Con, pour établir la connexion avec l'appareil, le logo représentant 2 petits ordinateurs en bas à droite doit clignoter en bleu.
- 6- Positionner la cage centrale C sur la masse du fer.
- 7- Charger les différents fichiers correspondant à l'élément à mesurer et aux réglages désirés : dans *cup config* le fichier .ccf, dans *inlet system* et *soucre lenses*, le fichier .sle et dans *zoom optic*, le fichier .zop
- 8- 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* : $1.1 \cdot 10^{-8}$
- 9- 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.
- 10- 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.
- 11- 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 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)
- 12- 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* : $2 \cdot 10^0$

- 13- Cliquer sur *Analyzer Gate Valve Open* pour ouvrir la vanne du système de multi-collection, le voyant doit être vert.
- 14- Vérifier que le nébuliseur ne soit pas bouché.

Fiche n°2 – Gain des cages de Faraday (une fois par semaine)

- 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°3 - Réglage de la sensibilité et de la stabilité

- 17- 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.
- 18- Pour faire apparaître le signal de la solution *Tune Fe* : placer l'Autosampler sur la position d'un standard et attendre ~1 minute. 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*.
- 19- 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 pas
 - ii. *Aux gaz* (dans la torche ?) : typiquement entre 1 et 1.3, pas plus !
 - iii. *Sample gaz* (Flux nébuliseur) autour de 1-1.2 L/min
 - iv. *Add gaz 1* (dans l'Apex)
 - v. *X, Y, Z* (position du bloc torche). **Attention pour Z ne pas descendre en dessous de -0.26**
 - b. *Source Lenses* :
 - i. *Focus*
 - ii. *X Defl., Y Defl.*
 - iii. *Shape* (pour améliorer la forme de pic)
- 20- On peut choisir d'ajouter de l'azote au niveau de l'apex :

Vérifier que le circuit d'azote soit 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.

21- 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 1*) qui influence le plus la stabilité du signal. *Z* peut aussi jouer légèrement voire même *Shape*. Le signal ne doit pas osciller sur une bande de plus de 2% du signal pour conserver une précision interne acceptable.

22- mesurer le débit et calculer *S* (en $V \cdot ng^{-1} \cdot min$ corrigé de l'abondance de l'isotope concerné)

NB : S est habituellement compris entre 0.3 et 1.0. Pour S faible, vérifier que le signal sur le 54 soit supérieur à 0.3mV dans chaque godet. Pour S fort, vérifier que le signal sur le 56 soit inférieur à 50V dans chaque godet.

Si $S > 1$ en MR, passer en HR.

Vérifier que le signal sera $> 0.3V$ sur le 54 dans tous les échantillons.

23- Après ces réglages, sauver le nouveau fichier *.sle* ainsi créé, puis cliquer sur « Break » dans l'onglet *Scan Control*.

Fiche n°4 - Réglage de la résolution et des collecteurs

24- 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.

25- Lorsque les cages sont en place, envoyer l'aiguille dans une solution de *Tune Cr-Ni-Fe*.

26- 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, L3, L2, L1, C, H1, H2, H3, H4*, 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 une scan le mode non-intégré avec 100 mesures par scan.

27- Régler la résolution à l'aide des paramètres suivants :

Dans *sources lenses* : *Focus, Shape* (surtout), *Rot Quad, Source Offset, Foc Quad, Rot, Quad, Focus Offset, mastudata plate*.

Dans *zoom Optic* : *Focus Quad* (joue sur la forme des pics), *Dispersion Quad* (joue sur la position latérale des pics entre eux)

28- 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 (cocher *advanced* pour déplacer un minimum de 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 L2, L1, H1, H2 (à actualiser depuis le 8juin09).

La cage ne se déplacera pas pour un déplacement demandé de seulement 0.01mm. (à vérifier)

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.

- 29- Si besoin, réajuster la résolution puis enregistrer les nouveaux fichiers *.sle*, *.zop* et *.ccf*.
- 30- 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 ⁵⁶Fe, minimum.

- 31- Régler la position de C pour les mesures : dans l'onglet *Cup Config*, entrer la position de C correspondant au premier 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} 1/3 est à 56.269). Cliquer sur *Read* dans la partie *position* et la partie *zoom optic* et enregistrer le nouveau fichier sous le nom *Fer.ccf*. 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.

Fiche n°5 – Tests de précision interne et externe

- 32- Mesure de la précision interne du rapport brut : Avec la solution de tune Fe, lancer une acquisition manuelle pour obtenir le 1 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.

On doit avoir : $1SE \leq 4.10^{-5}$

NB : cette valeur est définie comme seuil puisque pour $1SE > 4.10^{-5}$, l'erreur propagée sur le ⁵⁶Fe est supérieure à 0.1‰ (2SE) soit supérieure à la précision externe tolérée.

- 33- 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 ⁵⁶Fe 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)

- 34- Si les critères de précision sont à la limite de l'acceptable, multiplier les tests pour faire une statistique : si possible lancer une séquence d'IRDS-HDS avec 20 HDS (pour avoir une précision externe plus représentative) sinon lancer une séquence de 20 Tune Fe (pour avoir une précision interne plus représentative).

Si la résolution, le 2SD et le f_{inst} sont correctes, préparez-vous à lancer les mesures d'échantillon.

Fiche n°6 – Avant le lancement d'une séquence de mesure

- 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 : 0.1-0.9 mV

Si les blancs sont trop élevés :

- 1- changer les solutions de nitrique puis les béchers eux-mêmes si cela n'a pas suffi.
- 2- Laver la machine en HNO₃ 0.8M pendant 1h (à ajuster).

- 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.
- Mesurer les temps de pompages à chaque étape de la méthode pour un échantillon (t_{wash} , t_{wash} incompressible, $t_{echantillon}$ ou blanc, t_{total}). 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 coupée renversée (bécher *blanc*) : 29g ; Bouteille HDPE (bécher *standard*) : 16g

- Mesure définitive du débit et du signal dans la solution de Tune Fe; 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. Si besoin aller en salle blanche compléter ces volumes de reprise.
- Scanner les godets si nécessaire. Tous les godets doivent subir un scan avant la mesure de manière à s'assurer qu'aucune mesure ne dépassera la limite de 50V. Le temps de scan sera très légèrement inférieur (de 5-10s) à l'*uptake time* mesuré précédemment. Les scans doivent

être archivés sur le 56 (ou le 54) et le 57 (ou le 58). Si un scan montre un signal supérieur à 45V, diluer à nouveau l'échantillon correspondant.

Fiche n°7 – Réalisation et lancement de la séquence de mesure

- 1- Sauver 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. Sauver la 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 créations de nouvelles lignes, un tas de paramètres 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 « blnnn »). 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 hématites doubles spikées (HDS) encadrées avec des IRMM double spikés (IRDS). L'IRMM et Hématite sont respectivement un standard isotopique de référence et un standard isotopique interne au LMTG. On a donc sur les lignes paires la succession de : IRDS-HDS- IRDS-HDS- IRDS-HDS-IRDS. Ces deux solutions standards (IRDS et HDS) sont habituellement à ~300ppb de Fe naturel (600ppb de Fe en comptant celui du DS). L'idéal est que cette concentration soit proche de la concentration max présente dans un bécher échantillon.

- 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 12, un IRDS devra se trouver en ligne 10 et en ligne 14).
- 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).
- 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 *SampleType* 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 à toute les lignes le nom du fichier *.sle* réalisé à la fin des réglages. (Exemple : *FeconeX_ApexMR11Juin09_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 ».
- remplir les colonnes *RackPos.* et *RackVial.* avec les positions choisies pour chaque bécher standard/blanc et chaque godet.

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'insert 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). On utilise un wash time de 10s pour un run SMP et 30 ou 40s pour un run BLK.

- 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.

7- 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 béciers/godets à leur emplacement prédéterminé. Placer des calles si besoin sous les godets et bécier 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*.

Une autre boîte de dialogue apparaît vous demandant sous quel forme vous désirez obtenir les données. Choisir une sortie en fichier *ascii* (ou *.exp*, à vérifier).

Pour une séquence très longue, envisager une interruption après 20h maximum de mesure. Refaire un tuning rapide (optimisation de la sensibilité et stabilité du signal), remesurer la résolution, 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). Recalculer S et ajuster le volume des échantillons en conséquence.

Fiche n°7 – interruption de la séquence

On interrompt la séquence lors de l'ouverture du capot de l'autosampler (pour recharger les béciers en solutions par exemple).

- 1- 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*. (A vérifier)

- 2- Si besoin intervenir sur les béciers/godets dans l'autosampler.

- 3- 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.

- 4- Cliquer sur le triangle vert pour lancer la séquence.

Fiche n°8 – Arrêter le Neptune

En Mode Apex

- 1- Appuyer sur le bouton *Analyzer 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- Eteindre l'Apex.
- 6- Dans la fenêtre *Start and Stop Plasma* (menu déroulant à gauche de l'écran dans la fenêtre Tune) appuyer sur *Off*.
- 7- Déclipser la pompe péristaltique.
- 8- Eteindre les lumières.

Fermer la salle à clef.

ANNEXE 5 : RENDEMENTS DE COLONNES AG1X4

Les tests 1, 2 et 3 ont été réalisés en chargeant un standard multi-élémentaire (0,5ml de standard 58 ou 60 non dilué du LMTG, soit 5 μ g d'éléments au total) sur les colonnes AG1X4. Le protocole utilisé est celui de Poitrasson et al. (2004) détaillé à la table 3.6.

Ces résultats montrent qu'une grande partie des éléments est éliminée de manière quantitative dans les 3.5 ml d'HCl 6M. L'élution en HCl 0,05M qui suit, contrairement à ce qu'on attendait, ne fait pas sortir les 100% du fer en 2ml. Non seulement le fer ne sort pas de manière quantitative dans 2ml d'HCl 0.05M mais pas non plus dans les lavages qui suivent (avec 3ml d'HCl 0.05M et 3ml d'HCl 6M). Ainsi on n'arrive pas à faire sortir les 100% du fer. Le détail des 3 tests a été reporté ici pour montrer la non-reproductibilité des séparations, visible pour le fer mais aussi pour les éléments tels que le Zn, le Ga, etc. Un grand nombre d'éléments sont accumulés dans les colonnes (puisque'ils ne sortent pas à 100% au total), certains d'entre eux présentant un rendement total inférieur à 5% (Rb, Rh, Cd, In, Sn, Re, Tl, Th pour le test 1).

Les tests 3 et 4 ont été réalisés avec respectivement HCl 0,1 et HCl 0,01M pour l'élution du fer (à la place du HCl 0,05M dans le protocole utilisé précédemment). Les rendements incohérents obtenus sur le Na et Mg sont probablement liés à la difficulté de quantifier ces éléments à l'ICPMS quadripolaire. L'utilisation de HCl 0,1M améliore légèrement le rendement total du fer mais est toujours insuffisant (57% au total). L'HCl 0,01M ne libère que 20% du fer. Comme pour HCl 0,05M, un grand nombre d'autres éléments semblent s'accumuler dans la colonne.

L'utilisation d'HNO₃ 7M après la phase d'élution de la matrice en HCl 6M a montré que quasiment tous les éléments (et notamment le Fe) qui semblaient s'accumuler dans la colonne au cours des tests précédents sortent avec un rendement quantitatif. Cette étape, si elle n'est pas utilisée pour éluer le fer (puisque le Zn et le Mo sortent en même temps), sera reprise systématiquement en fin de protocole pour laver la colonne.

Pour séparer le Fe du Zn nous avons d'abord utilisé l'HCl 2M (test 6). Dans ce test, après les 3.5ml d'HCl 6M, nous avons chargé 2 fois 10ml d'HCl 2M. La table A.4 reporte la moyenne de 3 séparations identiques. Dans les 10 premiers ml d'HCl 2M, le fer est élué avec un rendement quantitatif alors que le Zn semble rester dans la colonne. En revanche le Mo sort à plus de 90%. L'une des trois séparations du test 6 a été détaillée en plusieurs fractions lors du passage de l'HCl 2M. Ce même test détaillé a été réalisé avec une résine provenant d'un autre stock d'AG1X4 (résine LMTG). L'élution du fer détaillée avec les deux résines est représentée à la figure A1. Ainsi il peut y avoir des variations non significatives dans les rendements d'un stock de résine à l'autre. Les colonnes doivent donc être régulièrement calibrées avant utilisation pour des échantillons.

Dans le test 7 de la table A.6, nous avons ajouté de L'H₂O₂ dans les éluants. Un ajout de 0.001% d'H₂O₂ (en masse) est communément employé sous prétexte qu'il améliore les rendements des colonnes échangeuses d'anions. Dans notre cas, L'H₂O₂ oxyde le Mo sous forme Mo (IV) qui est retenu en HCl 2M. Ainsi nous avons réussi à isoler le Mo du Fe. L'emploi d'H₂O₂ a aussi permis de faire sortir des éléments qui ne sortaient pas HNO₃ 7M, notamment Nb qui sort en excès dans ce test. Les figures A2 et A3 représentent l'élution du Fe, du Zn et du Mo en HCl 2M avec et sans H₂O₂.

D'autres tests utilisant le HCl 1M+ H₂O₂ au lieu du HCl 2M plus H₂O₂ se sont montrés aussi performant. La figure A4 montre que toutefois l'élution du fer en HCl 1M semble plus rapide qu'en

HCl 2M. Le protocole qui sera retenu pour l'élution du fer correspond à la succession des étapes suivantes : 1) 3.5ml d'HCl 6M+ H₂O₂, 2) 3ml d'HCl 1M+ H₂O₂, 3) 5ml d'HF 0,1M, 4) 7ml HNO₃ 7M et 5) 7ml HCl 6M + H₂O₂. Les rendements multi-élémentaires obtenus avec chacune de ces fractions sont reportés à la table 3.8. L'étape avec l'HF a été ajoutée afin d'éviter l'accumulation du Tl.

Table A.4: Rendements multi-élémentaires obtenus au cours de 3 séparations utilisant du HCl 0.05M pour l'élution du fer. Les étapes de la procédure sont reportées en tête des colonnes.

Test 1 en HCl 0,05M	3.5ml HCL 6M	2ml HCL0.05M	3ml HCL0.05M +3ml HCL6M	total
Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, As, Se, Sr, Y, Zr, Ba, REE, Hf, Pb, Bi	~100%	-	-	~100%
B	75%	5%	2%	82%
Fe	1%	18%	32%	51%
Zn	5%	35%	40%	80%
Ga	9%	16%	42%	68%
Mo	51%	22%	13%	86%
Ag	78%	1%	5%	84%
Cs	-	37%	14%	51%
W	16%	-	-	16%
U	1%	17%	43%	61%
Li	-	65%	-	110%
Na	-	107%	-	110%
Nb	-	5%	29%	110%
Mg	-	3%	1%	110%
Ta	-	3%	16%	110%
Rb, Rh, Cd, In, Sn, Re, Tl, Th	-	-	-	0%

Test 2 en HCl 0,05M	3.5ml HCL 6M	2ml HCL0.05M	3ml HCL0.05M	3ml HCL 6M	total
Li, B, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Rb, Sr, Y, Rh, Ag, Cs, REE, Pb, Th	~100%	-	-	-	~100%
Mg	108%	16%	-	-	124%
Fe	1%	25%	1%	36%	63%
Zn	3%	36%	22%	18%	79%
Ga	1%	36%	1%	37%	75%
Ge	95%	4%	7%	-	105%
Zr	120%	10%	-	13%	143%
In	71%	23%	-	2%	95%
Ba	104%	9%	-	-	113%
Ta	39%	2%	-	6%	47%
W	3%	25%	-	65%	94%
U	-	20%	16%	35%	71%
Mo, Cd, Tl, Bi, Sn, Re	-	-	-	-	< 5%

Test 3 en HCl 0,05M	3.5ml HCL 6M	2ml HCL 0.05M	3ml HCL 0.05M	3ml HCL 6M	total
Li, B, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Rb, Sr, Y, Rh, Ag, Cs, Ba, REE, Hf, Pb, Th	~100%	-	-	-	~100%
Na	119%	1%	8%	1%	129%
Al	108%	6%	-1%	3%	116%
Fe	1%	70%	3%	16%	91%
Zn	1%	93%	41%	5%	140%
Ga	1%	63%	3%	24%	91%
Ge	91%	21%	8%	0%	119%
Zr	104%	9%	-	19%	132%
In	41%	56%	-	-	97%
Nb	37%	17%	1%	10%	65%
Ta	43%	-	-	4%	47%
W	1%	9%	-	75%	85%
U	-	40%	14%	19%	73%
Mo, Cd, Tl, Bi, Sn, Re	-	-	-	-	< 5%

Table A.5: Rendements multi-élémentaires obtenus au cours de 2 séparations utilisant dans un cas du HCl 0.1M et dans l'autre cas du HCl 0.01M pour l'éluion du fer. Les étapes de la procédure sont reportées en tête des colonnes.

Test 4 en HCL 0.1M	3.5ml HCl 6M	2ml HCl 0.1M	3ml HCl 0.1M + 3ml HCl 6M	total
Li, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, As, Se, Sr, Y, Zr, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Bi	~100%	-	-	~100%
B	75%	5%	6%	86%
Na	288%	43%	-	331%
Fe	1%	31%	25%	57%
Zn	5%	68%	24%	97%
Ga	9%	27%	31%	68%
Mo	51%	28%	12%	91%
Ag	78%	1%	4%	83%
Cd	4%	8%	41%	52%
Sn	2%	20%	18%	40%
Sb	2%	20%	18%	40%
Cs	-	45%	9%	54%
W	16%	-	3%	19%
U	1%	41%	28%	70%
Rb, Rh, In, Re, Tl, Th	-	-	-	0%

Test 5 en HCL 0.01M	3.5ml HCl 6M	2ml HCl 0.01M	3ml HCl 0.01M	total
Li, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Bi	~100%	-	-	~100%
B	75%	57%	3%	135%
Na	288%	88%	-	375%
Mg	201%	36%	-	237%
Fe	1%	20%	-	21%
Zn	5%	18%	2%	26%
Ga	9%	19%	-	29%
Mo	51%	28%	1%	80%
Ag	78%	1%	-	79%
Sn	2%	18%	3%	23%
Sb	2%	18%	3%	23%
Cs	-	49%	22%	71%
W	16%	2%	-	18%
U	1%	11%	2%	13%
Rb, Rh, In, Re, Tl, Th	-	-	-	0%

Table A.6: Rendements multi-élémentaires obtenus sur AGIX4 après la succession des phases suivantes : 1) chargement de l'échantillon et élution de la matrice avec 3.5ml d'HCl 6M, 2) élution du fer notamment avec 20ml d'HCl 2M. Pour le test 7, 0.001% d'H₂O₂ a été ajouté dans tous les acides (y compris l'échantillon).

Test 6 en HCl 2M	3.5ml HCl 6M	10ml HCl 2M	10ml HCl 2M	total
Li, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Rh, Ag, Cs, REE, Pb, Th	~100%	-	-	~100%
B	112%	14%	10%	136%
Na	79%	27%	-	105%
Mg	94%	10%	-	104%
Si	23%	3%	-	26%
Fe	-	101%	-	102%
Zn	1%	9%	7%	16%
Ga	3%	100%	-	104%
Zr	62%	10%	2%	74%
Nb	9%	55%	17%	81%
Mo	-	93%	7%	100%
Sn	1%	9%	1%	11%
In	84%	15%	-	98%
Sb	41%	64%	2%	107%
Hf	93%	5%	1%	99%
Ta	19%	1%	3%	23%
W	8%	82%	18%	108%
U	-	99%	-	99%
Cd, Re, Tl, Bi	< 10%	-	-	< 10%

Test 7 en HCl 2M + H ₂ O ₂	3.5ml HCl 6M + 0.001% H ₂ O ₂	10ml HCl 2M + 0.001% H ₂ O ₂	10ml HCl 2M + 0.001% H ₂ O ₂	total
Li, Al, P, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Y, Zr, Rh, Ag, Cs, Ba, REE, Pb, Th	~100%	-	-	~100%
B	67%	23%	21%	111%
Na	127%	-	14%	141%
Mg	117%	-	8%	126%
Si	249%	11%	6%	267%
Ti	147%	0%	-	147%
Fe	-	104%	2%	107%
Ga	3%	101%	1%	105%
Ge	81%	-	-	82%
Se	78%	-	-	78%
Nb	776%	5%	2%	783%
Sb	-	81%	-	81%
In	26%	72%	-	99%
Hf	190%	1%	-	191%
Ta	472%	20%	1%	493%
W	7%	716%	42%	765%
U	-	98%	-	98%
Zn, Mo, Cd, Sn, Re, Tl, Bi	-	-	-	0%

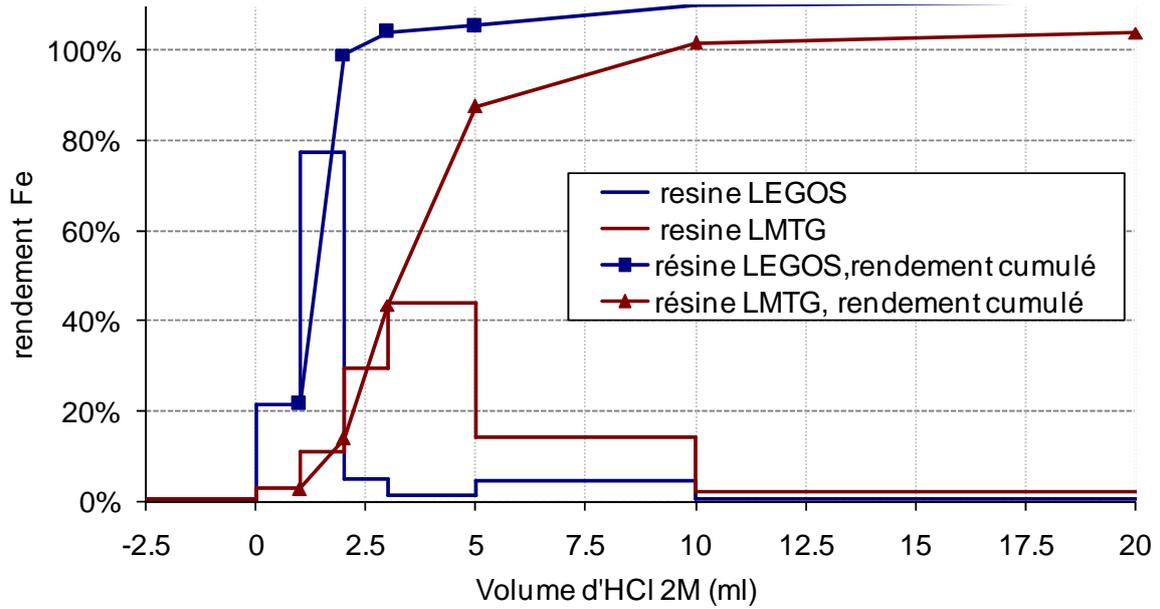


Figure A.1 : Éluion du fer comparée avec deux stocks de résine différents (un stock LEGOS et un stock LMTG). Cette courbe est obtenue après 3.5ml d'HCl 6M.

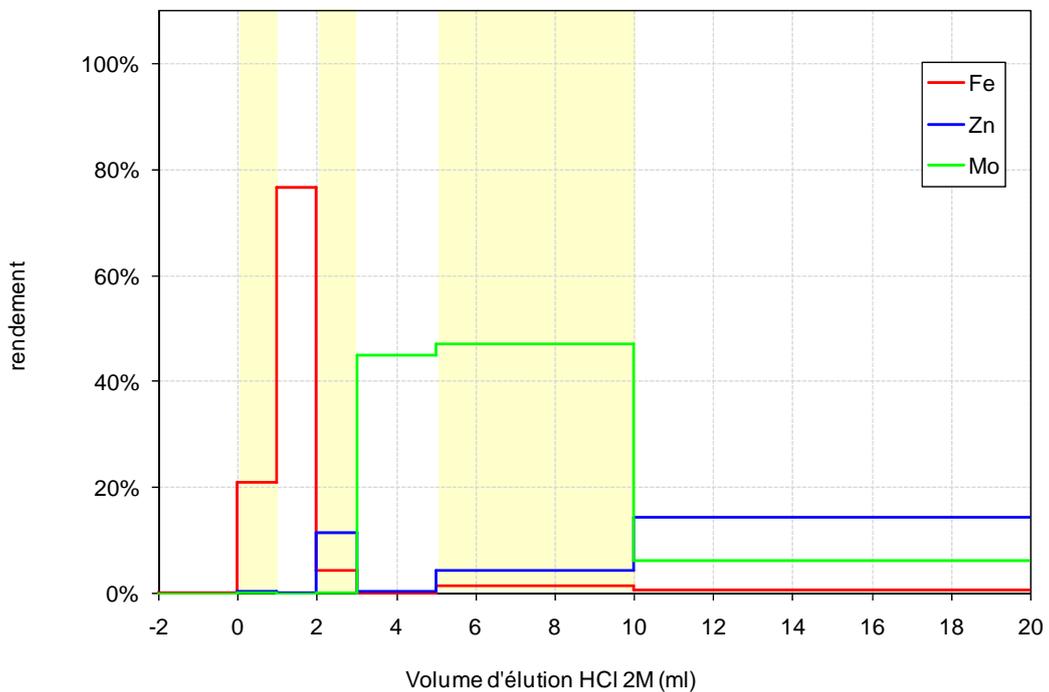


Figure A.2 : Rendement du Fe du Zn et du Mo en HCl 2M après 3.5ml d'HCl 6M. Correspond à une des 3 séparations du test 6, sur résine LEGOS.

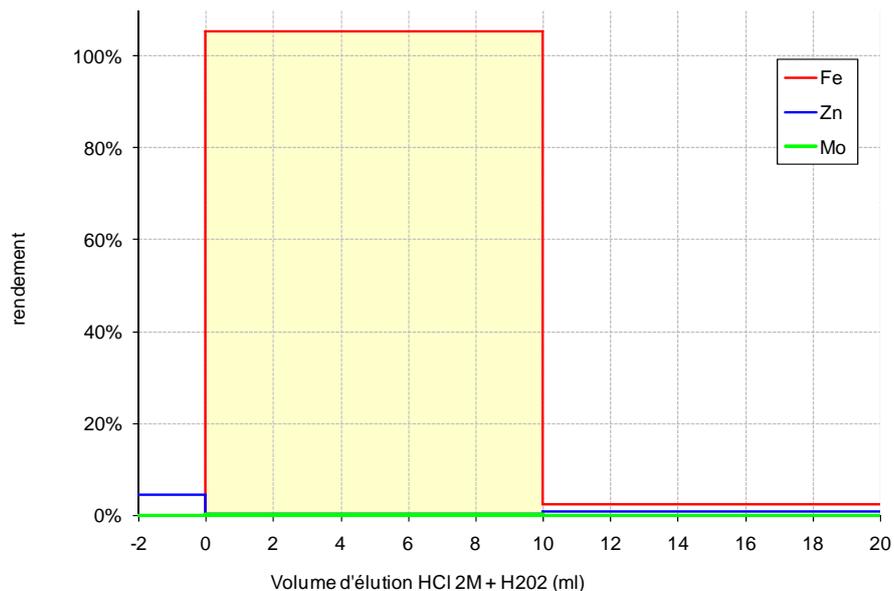


Figure A.3 : Rendement du Fe, du Zn et du Mo en HCl 2M + H₂O₂ après 3.5ml d'HCl 6M + H₂O₂. Effectué avec la résine du Legos.

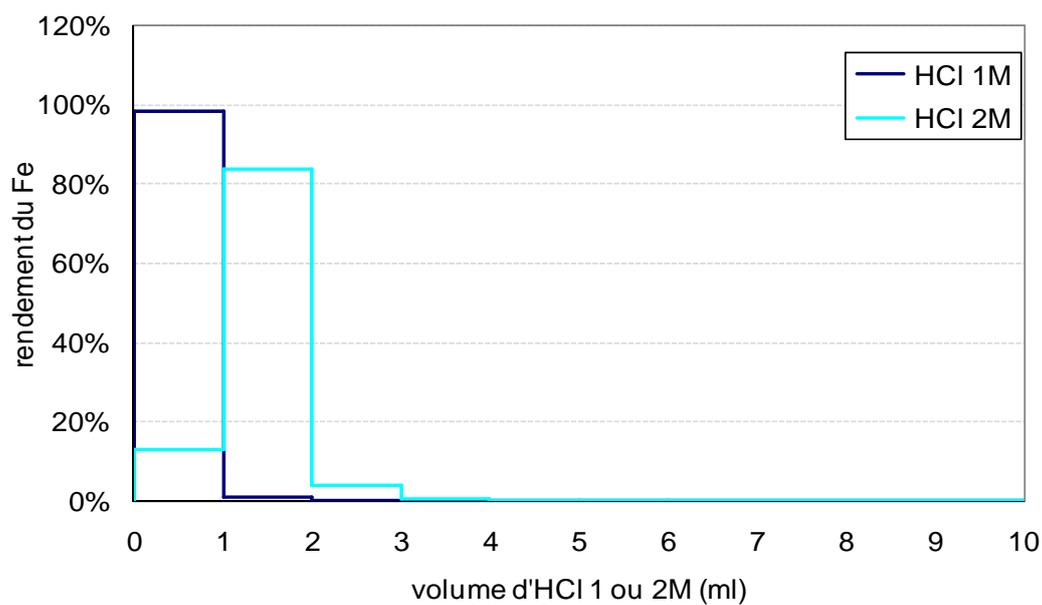


Figure A.4 : Éluion du fer avec HCl 1M et HCl 2M après 3.5ml d'HCl 6M. Tous les éluants contiennent 0.001% d'H₂O₂.

**ANNEXE 6 : MEASUREMENT OF THE ISOTOPIC
COMPOSITION OF DISSOLVED IRON IN THE OPEN
OCEAN (LACAN, RADIC ET AL., 2008)**



Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean

F. Lacan,^{1,2} A. Radic,¹ C. Jeandel,^{1,2} F. Poitrasson,³ G. Sarthou,^{4,5} C. Pradoux,^{1,2} and R. Freydier^{3,6}

Received 28 August 2008; revised 18 November 2008; accepted 24 November 2008; published 31 December 2008.

[1] This work demonstrates for the first time the feasibility of the measurement of the isotopic composition of dissolved iron in seawater for a typical open ocean Fe concentration range (0.1–1 nM). It also presents the first data of this kind. Iron is preconcentrated using a Nitroloacetic Acid Superflow resin and purified using an AG1x4 anion exchange resin. The isotopic ratios are measured with a MC-ICPMS Neptune, coupled with a desolvator (Aridus II), using a ⁵⁷Fe-⁵⁸Fe double spike mass bias correction. Measurement precision (0.13‰, 2SD) allows resolving small iron isotopic composition variations within the water column, in the Atlantic sector of the Southern Ocean (from $\delta^{57}\text{Fe} = -0.19$ to $+0.32\%$). Isotopically light iron found in the Upper Circumpolar Deep Water is hypothesized to result from organic matter remineralization. Shallow samples suggest that, if occurring, an iron isotopic fractionation during iron uptake by phytoplankton is characterized by a fractionation factor, such as: $|\Delta^{57}\text{Fe}_{(\text{plankton-seawater})}| < 0.48\%$. Citation: 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, L24610, doi:10.1029/2008GL035841.

1. Introduction

[2] Iron availability has been shown to be the main limitation factor for phytoplankton growth in wide areas of the world ocean, such as in the so-called High Nutrient Low Chlorophyll (HNLC) areas (Southern Ocean, Subarctic and Equatorial Pacific Ocean; see *Boyd et al.* [2007] for a review). In that respect, the iron oceanic cycle is a component of the global carbon cycle and thus of the climate [*Martin and Fitzwater*, 1988]. Despite this importance, our knowledge of the iron (Fe) oceanic cycle remains partial. In particular, significant uncertainties remain about the iron sources to the open ocean. Whereas dust dissolution is traditionally considered as the dominant source [e.g., *Jickells et al.*, 2005], diagenetic dissolution at the continental margins is proposed to significantly contribute to the Fe content of the open ocean surface waters [*Elrod et al.*, 2004]. Hydrothermal inputs have also

been recently hypothesized as significant contributors for the Fe content of the open ocean surface waters [*Boyle and Jenkins*, 2008].

[3] The iron isotopic composition (Fe IC) of these sources are different [*Beard and Johnson*, 2004; *Severmann et al.*, 2006]. Iron isotopes are therefore a very promising tool for the study of the iron sources to the ocean [*Zhu et al.*, 2000; *Beard et al.*, 2003]. Internal oceanic processes, in particular oxydo-reduction and organic complexation processes, have been shown to fractionate iron isotopes [*Bullen et al.*, 2001; *Johnson et al.*, 2002; *Dideriksen et al.*, 2008]. Iron isotopes could therefore also bring new insights into the internal oceanic Fe cycle, such as iron speciation, dissolved/particulate fluxes or biological processes.

[4] This great potential motivated very numerous Fe isotope studies during the last decade in the marine environment and at the ocean boundaries (ferromanganese crusts, plankton tows, aerosols, sediments, pore waters, suspended particles, rivers, estuaries, hydrothermal vents... [*Zhu et al.*, 2000; *Rouxel et al.*, 2003; *Levasseur et al.*, 2004; *Bergquist and Boyle*, 2006; *de Jong et al.*, 2007]). However, the isotopic composition of the iron dissolved in seawater in the open ocean has never been reported so far, because of the analytical difficulty of such measurement, due to the very low seawater Fe content (typically 1 to 0.1 nM) combined to a concentrated salt matrix. Such a measurement is however of the highest importance, because dissolved iron in seawater is the phase which links all the above listed marine phases. It is, for instance, absolutely necessary to fully exploit phytoplankton or ferromanganese Fe IC.

[5] In this paper, we briefly present, for the first time, a protocol allowing the measurement of the isotopic composition of dissolved iron in seawater, for Fe concentrations down to 0.1 nM. We also present the first data of the Fe IC of dissolved iron in the open ocean.

2. Sampling

[6] Four 10 L seawater samples taken during the BONUS/GOODHOPE cruise (Feb–March 2008, RV Marion Dufresne) have been analyzed following the protocol described below. These samples have been taken at station 18 (13°07'E–36°30'S), in the Atlantic sector of the Southern Ocean, north of the subtropical front, from 30 to 4000 m depth. They were collected with acid-cleaned 12-L Go-Flo bottles mounted on a Kevlar wire and tripped by Teflon messengers. The bottles were brought into a trace metal clean container for filtration through 0.4 μm Nuclepore[®]

¹LEGOS, Observatoire Midi-Pyrénées, Université de Toulouse, Toulouse, France.

²LEGOS, CNRS, Toulouse, France.

³LMTG, CNRS, Toulouse, France.

⁴LEMAR, Université Européenne de Bretagne, Rennes, France.

⁵LEMAR, CNRS, Plouzané, France.

⁶Now at Laboratoire HydroSciences Montpellier, Montpellier, France.

membranes (90 mm), within a few hours of collection. The filtration units were entirely made of PTFE. Samples were then acidified onboard to $\text{pH} \approx 1.8$ (bi-distilled HCl).

3. Chemical Separation

[7] All of the chemical separation procedure is conducted in a trace metal clean lab, equipped with an ISO 4 (class 10) laminar flow hood. Reagents are bi-distilled. All labware is acid cleaned. Blanks of reagents, labware and atmosphere are monitored.

[8] Fe IC measurement in seawater requires its 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.

[9] Dissolved Fe concentration in open ocean depleted surface waters can be as low as ~ 0.05 nM [Croot *et al.*, 2004; Blain *et al.*, 2008]. The minimum amount of iron required to perform a precise isotopic analysis is around 20 to 50 ng [Weyer and Schwieters, 2003; Schoenberg and von Blanckenburg, 2005]. Therefore, analyzing the IC of dissolved Fe in Fe depleted seawater requires the preconcentration of ~ 10 L samples (10 L of seawater with $[\text{Fe}] = 0.05$ nM contain 28 ng of Fe).

[10] The protocol described here is adapted from Lohan *et al.* [2005], using a commercially available Nitriloacetic Acid (NTA) Superflow resin (Qiagen[®]). The NTA resin is packed in a PTFE column. The 10L sample, filtered and acidified to $\text{pH} = 1.75$, is stored in a LDPE cubitainer. Such pH quantitatively dissociates the iron complexed to the organic ligands [Lohan *et al.*, 2005]. Hydrogen peroxide is added to the sample before the preconcentration to oxidize Fe^{II} to Fe^{III} ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \mu\text{M}$). The sample is passed through the resin at about $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. The resin is then rinsed with deionized water. Iron is eluted with 10 ml 1.5 M HNO_3 . The column is then washed with 20 ml 1.5 M HNO_3 and stored at $\text{pH} = 7$. The sample is evaporated and re-dissolved in 6 M HCl for the purification step.

[11] Fe is then purified from the remaining salts using an AG1x4 anionic resin, using a protocol adapted from Strelow [1980]. Half a ml of resin is packed in a PTFE column. The sample is loaded onto the resin in 0.5 ml 6 M HCl mixed with 0.001% H_2O_2 . Most of the elements are first eluted with 3.5 ml 6 M HCl mixed with 0.001% H_2O_2 . Iron is then eluted with 3 ml 1 M HCl mixed with 0.001% H_2O_2 . The elements remaining in the resin are washed with 0.1 M HF then 6 M HCl mixed with 0.001% H_2O_2 and 7 M HNO_3 .

[12] Briefly, for the whole chemical procedure (preconcentration and purification), the yield for iron is $92 \pm 10\%$, the Fe blank is 8.0 ± 2.5 ng and all interfering elements are quantitatively removed. This protocol is simple, since it is composed of a single preconcentration column (that could be carried out on board) and a single purification column.

4. Mass Spectrometric Analysis

[13] A Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICPMS) Neptune (Thermo Scientific[®]), coupled with a desolvating nebulizer system (CETAC Aridus II[®]) is used. The medium mass resolution allows

resolving the polyatomic interferences on masses 54 and 56 (e.g., ArN, ArO, ArOH, CaO [Weyer and Schwieters, 2003]). The desolvator provides a sensitivity ~ 3 times higher than the Stable Introduction System (SIS, Elemental Scientific Inc). "X" skimmer cones were also employed to enhance the sensitivity. The very low Fe content of the samples requires the use of such devices. The Collector configuration is indicated in Table 1. This setting allows measuring all stable Fe isotopes as well as monitoring Cr and Ni, which can produce isobaric interferences with Fe.

[14] The mass fractionation occurring within the spectrometer and potentially during the chemical separation are corrected for with a ^{57}Fe - ^{58}Fe double spike, assuming that both fractionations are mass dependent and are described by the same fractionation law [Russel *et al.*, 1978; Siebert *et al.*, 2001; Dideriksen *et al.*, 2003]. Data reduction is performed using the iterative approach of Siebert *et al.* [2001] from a single analysis of the sample-spike mixture.

[15] 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. After preconcentration and purification, the sample is dissolved in ~ 0.7 ml 0.3 M HNO_3 , for the spectrometric analysis.

[16] Each sample is bracketed with an IRMM-14 certified reference material (mixed with the double spike), relative to which the sample IC is calculated. Each measurement session includes measurements of the ETH (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich) in-house hematite standard (named HemSTD hereafter [Poitrasson and Freyrier, 2005], mixed with the double spike), every 1.5 hours in order to monitor accuracy and precision of the instrument. Instrumental blanks (0.3 M HNO_3), and Cr and Ni interferences are monitored and corrected for. They 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.

5. Validation

[17] The blank of the whole procedure was determined by applying the above described protocol to 100 ml deionized water in place of a sample. This blank was measured repeatedly at each chemistry session (by isotopic dilution, either on a quadrupole ICPMS, Agilent 7500, with a collision cell in He mode, or on the MC-ICPMS; mass fractionation corrected for by standard bracketing). Its value is 8.0 ± 2.5 ng (1 SD, $n = 5$).

[18] The total yield of the chemical Fe preconcentration and purification is determined as follows. A 10 L seawater sample, taken at ~ 40 m depth at the Dyfamed site (North-west Mediterranean), is filtered (SUPOR[®] 47 mm, $0.8 \mu\text{m}$), then acidified and spiked with a solution of ^{57}Fe (for the determination of its Fe concentration by isotopic dilution). The sample is then taken through the entire procedure. The resulting Fe is 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). The former allows determining the initial sample concentration, whereas the latter allows determining the Fe quantity recovered after the purification. Comparison of both quantities allows calculating the total

Table 1. 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

yield of the procedure. This has been measured repeatedly, at each chemistry session. Total Fe yield is $92 \pm 10\%$ (1SD, $n = 5$). Achieving a 100% yield is not critical, however, since we add a double spike before the chemical procedure.

[19] The performance of the chemical separation was also assessed by the measurement of the matrix in which the Fe is eluted (after processing of a 10 L seawater sample). Most of the elements (those measurable with the ICPMS technique) were measured on the quadrupole ICPMS. The elements eluted together with Fe, are mostly Ca, Ga and Sb (~ 90 , 30 and 20 ng, respectively). In total, the matrix solid residue weights ~ 150 ng and no trace of Cr, Ni or Zn could be detected.

[20] The three ratios $\delta^{56}\text{Fe}$, $\delta^{57}\text{Fe}$ and $\delta^{58}\text{Fe}$ (usual δ notation, relative to ^{54}Fe) are measured with the same accuracy and the same internal and external precisions per atomic mass unit (see below and Table 2). In the following the Fe IC are reported as $\delta^{57}\text{Fe}$, relative to IRMM-14.

[21] Internal precision of the measurements is typically lower than 0.1‰ ($\delta^{57}\text{Fe}$; $2\text{ SE} = 2\text{ SD}/\sqrt{n}$, where SE and SD stand for standard error and standard deviation, respectively). This is lower than the external precisions reported below.

[22] External precision and accuracy of the Fe IC measurement were tested in different ways. First, the measurement of variable amounts of the HemSTD (relative to IRMM-14) allowed estimating the capabilities of our instrument, configuration and data reduction, for variable Fe consumption. These results are reported in Figure 1. The known Fe IC of HemSTD is $\delta^{57}\text{Fe}(\text{HemSTD}) = 0.75 \pm 0.14\%$ (2 SD, $n = 55$ unpooled analyses, [Poitrasson and Freydisier, 2005]). Taking into account all of our measurements, which correspond to Fe consumptions ranging from 200 to 25 ng per analysis, we find: $\delta^{57}\text{Fe}(\text{HemSTD}) = 0.79 \pm 0.13\%$ (2 SD, $n = 40$, over a period of 4 months). For the measurements with the lowest Fe quantity, corresponding

to a Fe consumption of 25 ng, we find $\delta^{57}\text{Fe}(\text{HemSTD}) = 0.81 \pm 0.16\%$ (2 SD, $n = 7$). The accuracy is estimated from the deviation (absolute value of the difference) of the measurements from the known value. That deviation is on average $\delta^{57}\text{Fe} = 0.06 \pm 0.08\%$ (2 SD, $n = 40$), with a maximum value of 0.14‰.

[23] Accuracy and precision were then estimated using natural seawater. Ten liter filtered seawater samples (Dyfaméd site, 40 m depth, $[\text{Fe}] = 5$ nM), were processed 3 to 4 times through the NTA column, in order to remove most of their Fe content. The samples were then doped with variable amounts of HemSTD: 550 ng, 165 ng and 55 ng, which correspond to Fe concentrations of 1, 0.3 and 0.1 nM. The samples were allowed to homogenize for 12 hours. Their Fe IC are then measured following the above described protocol. The Fe IC measured is corrected for the contributions of i) the chemistry blank and ii) the Fe remaining in the samples before doping (both are considered having the Fe IC of the igneous rocks). The results are reported in Figure 1. They show that the Fe IC measurements of the doped seawater samples are as precise and accurate as those performed directly on the standard solutions. This validates the overall procedure for seawater samples with Fe concentrations ranging from 1 to 0.1 nM, which represent a typical range found in the open ocean.

[24] Finally, replicate analyses of real seawater samples provide an integrated estimate of the measurement precision. From 3 duplicate analyses, the mean discrepancy between duplicates is found to be 0.04‰ ($\delta^{57}\text{Fe}$), with a maximum discrepancy of 0.06‰ (cf. gray symbols in Figure 2). These values are lower than the external precision reported above for HemSTD. Therefore, in the following, the external precision reported above for HemSTD (0.13‰ 2 SD, $n = 40$) will be considered to best characterize the measurement uncertainty.

6. Fe Concentration

[25] Together with the measurement of the Fe isotopic composition, the double spike method provides precise and accurate determination of the Fe concentration (as shown with a simple spike by *de Jong et al.* [2008]). The detection limit, defined as three times the standard deviation of the blank (7.5 ng, 3 SD, $n = 5$, cf. section 4), is 13 pM when preconcentrating 10 L of sample. The precision, mostly limited by the blank variability (5 ng 2 SD, $n = 5$), is 9% for

Table 2. Isotopic Composition of Dissolved Fe From a Seawater Column^a

Sampling Bottle Number	Depth (m)	$[\text{Fe}]$ nM	$\delta^{56}\text{Fe}$	2SE	$\delta^{57}\text{Fe}$	2SE	$\delta^{58}\text{Fe}$	2SE	Fe Consumed per Analysis (ng)
B10	30	0.159	0.06	0.056	0.09	0.084	0.11	0.110	52
B10	30	0.170	0.02	0.108	0.03	0.161	0.04	0.213	22
B6	200	0.282	0.09	0.037	0.14	0.055	0.19	0.072	158
B3	1250	0.577	-0.14	0.035	-0.20	0.053	-0.27	0.070	162
B3	1250	0.577	-0.12	0.056	-0.18	0.083	-0.23	0.110	164
B1	4000	0.539	0.21	0.064	0.32	0.095	0.42	0.126	91
B1 ^b	4000	0.550	0.23	0.052	0.34	0.077	0.44	0.102	91
B1 ^b	4000	0.550	0.20	0.039	0.30	0.057	0.39	0.076	91

^aBonus Goodhope Cruise, February 22nd 2008. Station 18. $13^{\circ}07'\text{E} - 36^{\circ}30'\text{S}$. Cast GOFLO-8. Each line corresponds to distinct chemical separation and spectrometric measurement, except where noted.

^bOnly the spectrometric measurement was duplicated (the chemical separation was the same).

L24610

LACAN ET AL.: ISOTOPIC RATIOS OF OCEANIC DISSOLVED FE

L24610

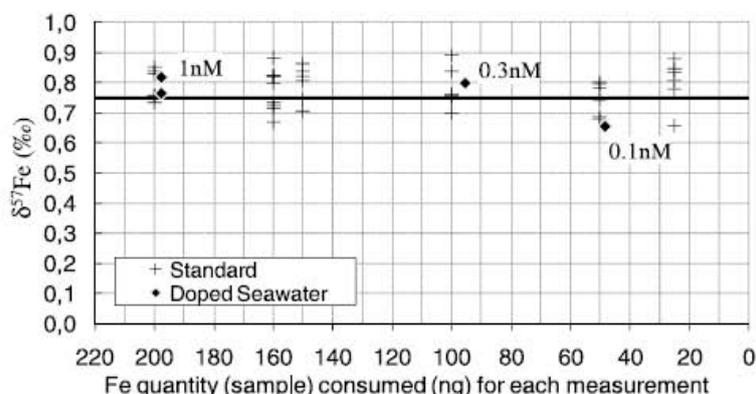


Figure 1. Fe IC of the HemSTD, measured directly (crosses) and after having being mixed to 10 L seawater samples from which most of the iron had been previously removed (diamonds). The thick line represents the known Fe IC of the HemSTD.

seawater samples with $[Fe] = 0.1$ nM, 2% for $[Fe] = 0.5$ nM, and lower than 1% for $[Fe] > 1$ nM.

7. Results and Discussion

[26] Four BONUS/GOODHOPE samples were analyzed following the above described protocol. Once back in the home laboratory, the double spike was added to the samples. Then, 3 of them were split into two duplicates, and analyzed. The results are reported in Table 2 and displayed in Figure 2.

[27] The range of variation is 0.51‰, with values ranging from $\delta^{57}Fe = -0.19$ to $+0.32$ ‰. This range is small compared to that found in the environment, of the order of 5‰ [Beard and Johnson, 2004]. However, the variations are significant, considering the measurement precision (0.13‰, 2 SD external precision).

[28] The two shallower samples are located at 30 and 200 m depth, in the chlorophyll maximum and just below the euphotic zone, respectively. Their Fe IC ($\delta^{57}Fe = 0.06$ and 0.14 ‰, respectively) are undistinguishable from the crustal value ($\delta^{57}Fe = 0.10 \pm 0.03$ ‰ 2 SD [Poitrasson, 2006]). At 1250 m depth, the sample is located in the core of the Upper Circumpolar Deep Water (UCDW), characterized by an oxygen minimum resulting from organic matter remineralization (see Figure 2). The UCDW Fe IC is $\delta^{57}Fe = -0.19$ ‰. At 4000 m depth, the sample is located between the cores of the North Atlantic Deep Water (NADW) and of the Antarctic Bottom Water (AABW). Its hydrographic and nutrient properties (in particular its silicate content, not shown here), compared to that of the NADW and AABW allow estimating that it is composed of roughly 80% AABW and 20% NADW (it is identified as mAABW, for modified AABW, in Figure 2). Its Fe IC is $\delta^{57}Fe = +0.32$ ‰.

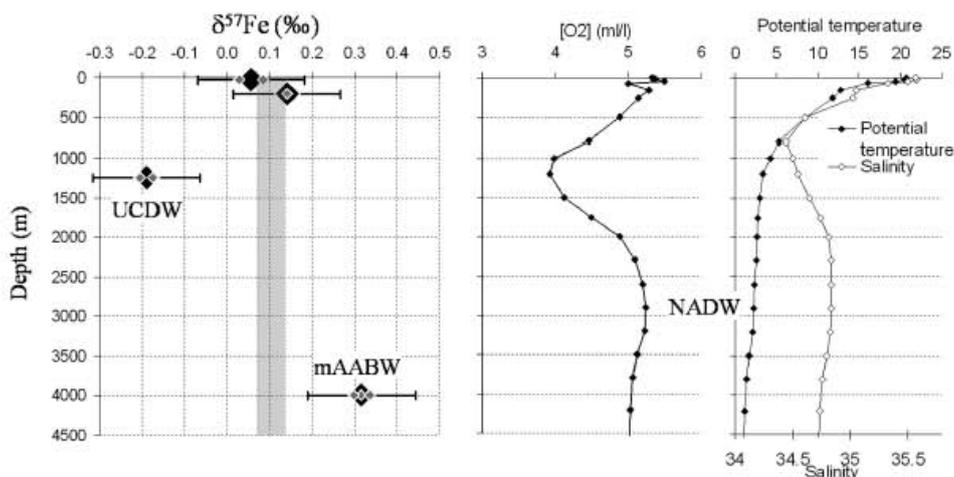


Figure 2. Fe isotopic composition, dissolved oxygen concentration, potential temperature and salinity profiles at station 18 of the Bonus/Goodhope cruise (2008). (left) Gray diamonds represent individual analyses, black diamonds represent the average of the replicate analyses. Error bars are the external precision of the measurements (2 SD = 0.13‰, cf. section Validation). The gray area represents the Fe IC of igneous rocks (± 2 SD, [Poitrasson, 2006]). (middle and right) Hydrographic data (onboard raw data).

[29] Detailed interpretation of these few data, at a single station, would be premature and speculative. We can however propose hypotheses, which will require to be tested with more data in future works. Plankton tows have been measured at one site in the Equatorial Atlantic (Amazon plume). They are characterized by $\delta^{57}\text{Fe} = -0.36\%$ [Bergquist and Boyle, 2006]. The isotopically light dissolved Fe found in the UCDW could therefore reflect the remineralization of organic matter (resulting from the degradation of such plankton cells) in this water mass.

[30] Surface (30 m depth) iron depletion relative to subsurface concentrations (200 m depth) is 42%. In the hypothesis of the occurrence of Fe fractionation during Fe uptake by phytoplankton, the present data allow estimating an upper limit for the fractionation factor (according to Rayleigh distillation), above which a Fe IC variation would have been measurable (larger than twice the present data precision, i.e., 0.26‰). If the difference between the Fe IC of phytoplankton and that of seawater in which it grows is equal to $\pm 0.48\%$, then a 42% depletion should generate a difference of $\pm 0.26\%$ in the seawater relative to the initial value. Since no difference is observed between the 30 and 200 m depth samples, these data could suggest that, if occurring, a potential Fe isotopic fractionation during Fe uptake by phytoplankton could be characterized by a fractionation factor, such as: $|\Delta^{57}\text{Fe}_{(\text{plankton-seawater})}| < 0.48\%$.

[31] Much more data are needed to propose more reliable interpretations of these results. They will be acquired in the framework of GEOTRACES.

[32] **Acknowledgments.** The CNRS (French National Center for Scientific Research) is thanked for its investment in this project. We thank two anonymous reviewers. M. Boye and S. Speich are thanked for having organized the Bonus/GoodHope Project and cruise. We thank the Crew and Captain of R/V Marion Duffresne. We thank the Go-Flo sampling team: J. Bown, M. Boye, E. Bucciarelli, F. Chever and B. Wake. F. Candaudap and J. Chmieleff are thanked for their help with the ICPMS.

References

- Beard, B. L., and C. M. Johnson (2004), Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies, in *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*, *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 55, edited by C. M. Johnson, B. L. Beard, and F. Albarède, pp. 319–357, Mineral. Soc. of Am., Washington, D. C.
- Beard, B. L., C. M. Johnson, K. L. Von Damm, and R. L. Poulson (2003), Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans, *Geology*, 31, 629–632.
- Bergquist, B. A., and E. A. Boyle (2006), Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 248, 54–68.
- Blain, S., G. Sarthou, and P. Laan (2008), Distribution of dissolved iron during the natural iron-fertilization experiment KEOPS (Kerguelen Plateau, Southern Ocean), *Deep Sea Res., Part II*, 55, 594–605.
- Boyd, P. W., et al. (2007), Mesoscale iron enrichment experiments 1993–2005: Synthesis and future directions, *Science*, 315, 612–617.
- Boyle, E., and W. J. Jenkins (2008), Hydrothermal iron in the deep western South Pacific, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, A107.
- 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, 699–702.
- Croot, P. L., K. Andersson, M. Ozurk, and D. R. Turner (2004), The distribution and specification of iron along 6°E in the Southern Ocean, *Deep Sea Res., Part II*, 51, 2857–2879.
- de Jong, J., et al. (2007), Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), *Anal. Chim. Acta*, 589, 105–119.
- de Jong, J., V. Schoemann, D. Lannuzel, J. L. Tison, and N. Mattielli (2008), High-accuracy determination of iron in seawater by isotopic dilution multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-MC-ICP-MS) using nitrilotriacetic acid chelating resin for pre-concentration and matrix separation, *Anal. Chim. Acta*, 623, 126–139.
- Dideriksen, K., J. Baker, S. L. S. Stipp, and H. M. Williams (2003), Fe isotope analysis by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) using ^{58}Fe - ^{54}Fe double spike, *Geophys. Res. Abstr.*, 5, 06718.
- Dideriksen, K., J. A. Baker, and S. L. S. Stipp (2008), Equilibrium Fe isotope fractionation between inorganic aqueous Fe(III) and the siderophore complex, Fe(III)-desferrioxamine B, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 269, 280–290.
- 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.
- Jickells, T. D., et al. (2005), Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate, *Science*, 308, 67–71.
- Johnson, C. M., J. L. Skulan, B. L. Beard, H. Sun, K. H. Nealson, and P. S. Braterman (2002), Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 195, 141–153.
- Levasseur, S., M. Frank, J. R. Hein, and A. Halliday (2004), The global variation in the iron isotope composition of marine hydrogenetic ferromanganese deposits: Implications for seawater chemistry?, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 224, 91–105.
- Lohan, M. C., A. M. Aguilar-Islas, R. P. Franks, and K. W. 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, 121–129.
- Martin, J. H., and S. E. Fitzwater (1988), Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature*, 331, 341–343.
- Poitrasson, F. (2006), On the iron isotope homogeneity level of the continental crust, *Chem. Geol.*, 235, 195–200.
- Poitrasson, F., and R. Freydisier (2005), Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS, *Chem. Geol.*, 222, 132–147.
- Rouxel, O., N. Dobbek, J. Ludden, and Y. Fouquet (2003), Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration, *Chem. Geol.*, 202, 155–182.
- Russel, W. A., D. A. Papanastassiou, and T. A. Tombrello (1978), Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1075–1090.
- 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, *Int. J. Mass Spectrom.*, 242, 257–272.
- Severmann, S., C. M. Johnson, B. L. 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, 2006–2022, doi:10.1016/j.gca.2006.2001.2007.
- 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.
- Strelow, F. W. E. (1980), Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange chromatography on a 4% cross-linked resin with high concentrations of hydrochloric acid, *Talanta*, 27, 727–732.
- Weyer, S., and J. B. Schwieters (2003), High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS, *Int. J. Mass Spectrom.*, 226, 355–368.
- Zhu, X.-K., R. K. O’Nions, Y. Guo, and B. C. Reynolds (2000), Secular variation of iron isotopes in North Atlantic Deep Water, *Science*, 287, 2000–2002.

R. Freydisier, Laboratoire HydroSciences Montpellier, F-34095 Montpellier CEDEX 5, France.

C. Jeandel, F. Lacan, C. Pradoux, and A. Radic, LEGOS, Observatoire Midi-Pyrénées, Université de Toulouse, 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France. (francois.lacan@legos.obs-mip.fr)

F. Poitrasson, LMTG, CNRS, 14–16, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France.

G. Sarthou, LEMAR, CNRS, Place Nicolas Copernic, F-29280 Plouzané, France.

ANNEXE 7 : CONCENTRATIONS EN AL DANS LES ECHANTILLONS DE PARTICULES EN SUSPENSION DU PACIFIQUE EQUATORIAL

Nous avons mesuré les concentrations en de nombreux éléments, et notamment celle de l'aluminium, dans les échantillons de particules en suspension. Ces concentrations restent cependant imprécises et potentiellement biaisées pour différentes raisons. La première est liée à la mesure sur l'ICPMS Agilent 7500. En effet, du fait d'un problème occasionnel de comptage, certains échantillons n'ont pas pu bénéficier d'une correction de sensibilité par standard interne (In). Les solutions présentant des fortes concentrations de sel pour la mesure des éléments mineurs et traces, sans ces corrections de sensibilité, les effets de matrice certains ne peuvent être corrigés. D'autre part, on a procédé à une correction de sel et du blanc de filtre sur l'ensemble des concentrations (cf. section 5.2.3 du chapitre 2, ces corrections consistent à soustraire la contribution du sel dissous et du filtre au contenu en particules de l'échantillon). La concentration en Na n'ayant pas été déterminée de manière précise (élément difficilement quantifiable sur l'Agilent), les corrections de sel ont été effectués très grossièrement et peuvent également générer des biais sur certains éléments. Quant aux blancs de filtre, leur représentativité peut être remise en cause. Pour effectuer les corrections de blanc de filtre, nous n'avons utilisé que les blancs de filtres les plus propres, les autres témoignant à coup sûr d'une contamination exceptionnelle. Quand la proportion de ces corrections (blanc de filtre et sel dissous) excédaient 30%, les concentrations ont été considérées comme inutilisables.

Malgré ces difficultés, les concentrations en aluminium particulaire (PAI) ont été déterminées. Alors que les concentrations en PAI ne sont pas sensibles aux corrections de sel, la correction du blanc de filtre peut atteindre jusqu'à 17% du PAI dans l'échantillon le moins concentré. Malgré cela, les concentrations en PAI semblent cohérentes avec les concentrations en PFe. A partir de ces concentrations et du rapport Al/Fe communément admis pour la moyenne crustale, soit 3.03 moles de Al / moles de Fe (Taylor, 1964 ; Chester, 1990), nous avons évalué la proportion du fer dans les particules qui serait issue d'apports lithogéniques. Cette fraction de PFe lithogénique est notée $f(\text{PFe})_{\text{litho}}$. Les profils correspondant sont représentés à la figure A.5 pour les échantillons du Pacifique équatorial (campagne EUcFe) et à la figure A.6 pour ceux de l'Atlantique Sud et de l'Océan Austral (campagne BGH).

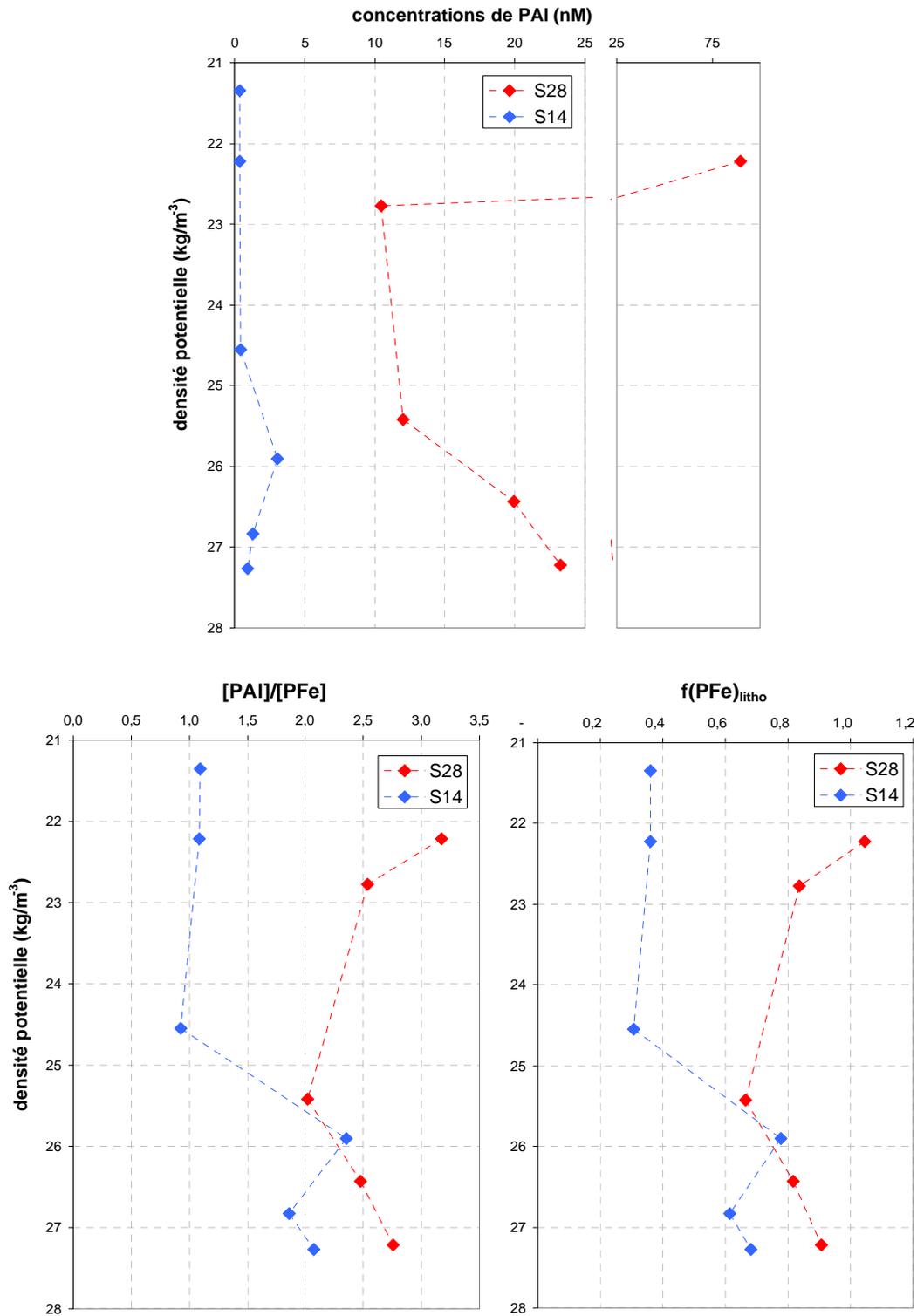


Figure A.5 : A) Concentrations en Al particulaire (PAI), B) rapport des concentrations du PAI sur celles du PFe et C) fraction du PFe lithogénique dans les particules en suspension collectées à S14 et S28 au cours de la campagne EUCFe.

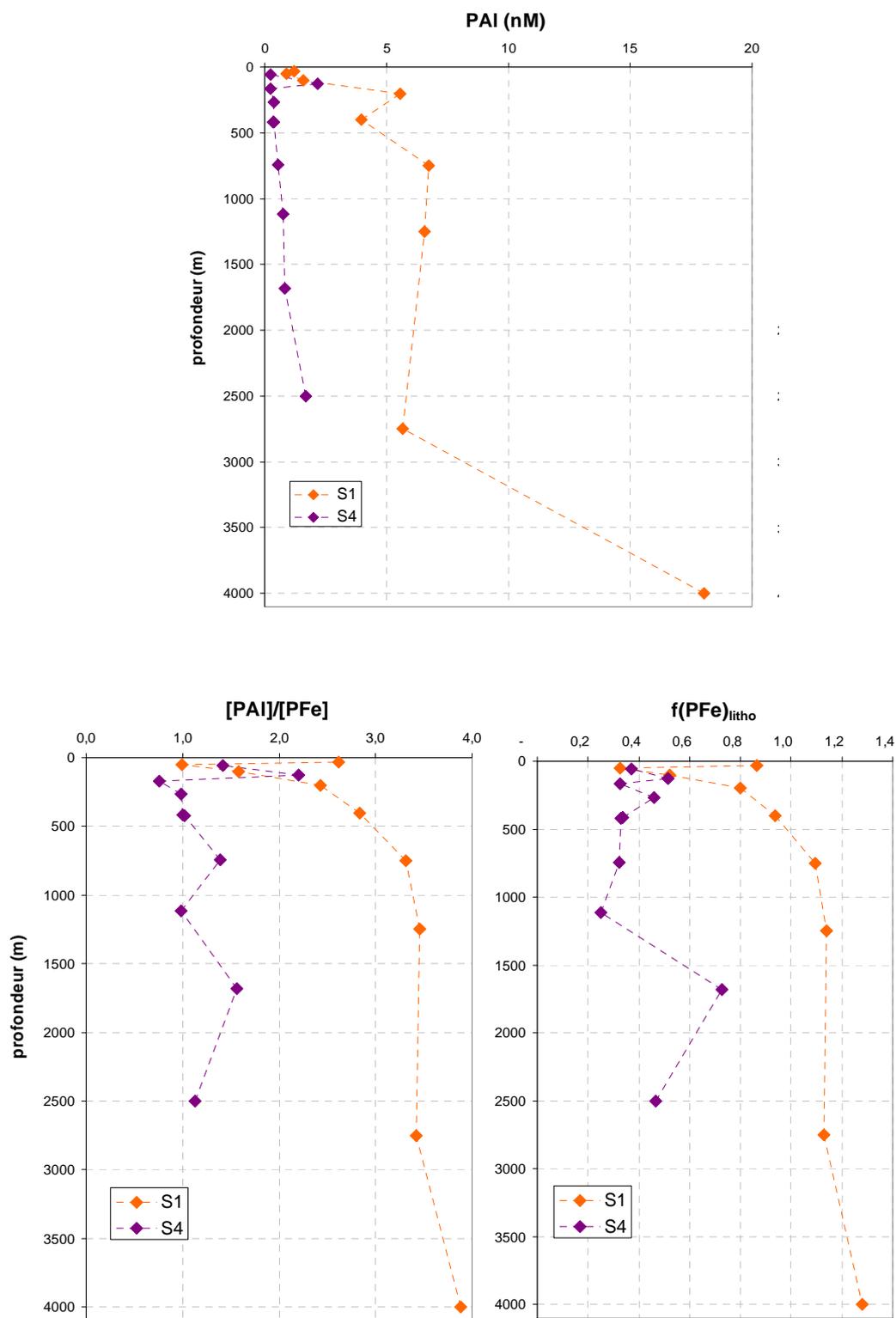


Figure A.6 : A) Concentrations en Al particulaire (PAI), B) rapport des concentrations du PAI sur celles du PFe et C) fraction du PFe lithogénique dans les particules en suspension collectées à S1 et S4 au cours de la campagne BGH.

ANNEXE 8 : CONCENTRATION ET COMPOSITION ISOTOPIQUE DU FE DANS DES ECHANTILLONS DE SURFACE AUX STATIONS 7 ET 23 DE EUCFE

En dehors des résultats des stations 14 et 28 présentés à la partie 2 du chapitre 4, deux échantillons d'eau de mer supplémentaire ont été analysés au cours de ma thèse. Ils proviennent des stations 7 et 23 localisés à la table A.7 et à la figure 4.3. Ils ont tous les deux été prélevés en surface de la colonne d'eau, au niveau du maximum de chlorophylle, comme le montre la figure A.7. Les concentrations et CI du fer correspondantes sont reportées à la table A.7 pour la fraction dissoute et la fraction particulaire.

Table A.7: Concentration et CI en fer obtenus dans la fraction dissoute et particulaire d'échantillons d'eau de mer prélevés aux station 7 et 23 lors de la campagne EUCFe dans le Pacifique équatorial. Ces stations sont localisées sur la carte de la figure 4.3.

GoFlo bottle	depth (m)	θ (°C)	salinity	[O ₂] (μmol/kg)	θ_σ (kg/m ³)	Dissolved fraction			Particulate fraction		
						[DFe] (nM)	$\delta^{56}\text{DFe}$ (‰)	2SE (‰)	[PFe] (nM)	$\delta^{56}\text{PFe}$ (‰)	2SE (‰)
Station 7 (2,00°S 155,00°W), cast TM16, 09/01/2006											
11	75	27,936	35,61	187,77	22,87	0,07	0,19	0,07	0,59	ND	ND
Station 23 (1,65°S 156,00°E), cast TM45, 9/22/2006											
10	75	22,596	35,35	165,88	28,19	0,07	0,26	0,09	0,32	0,42	0,10

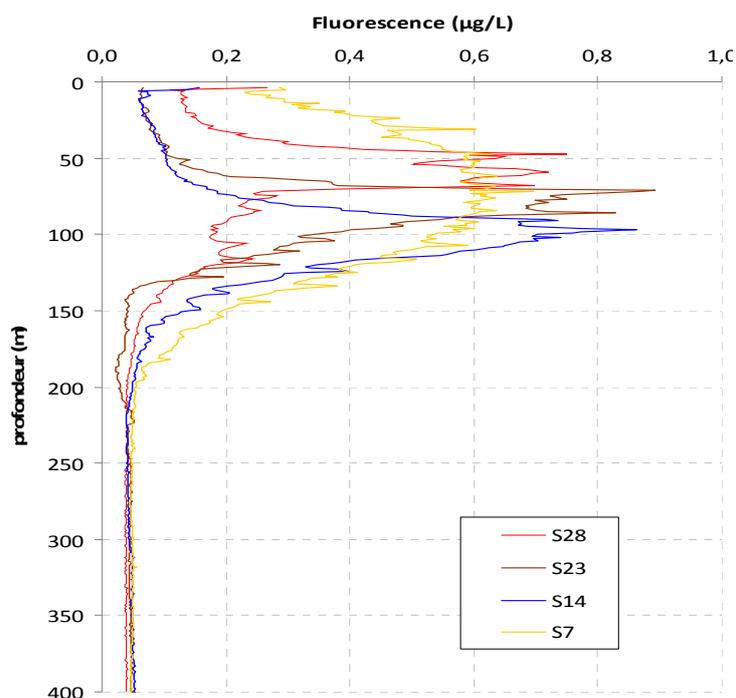


Figure A.7 : Profils de fluorescence en surface aux stations 7, 14, 23 et 28 de la campagne EUCFe (cf. figure 4.3 pour la localisation).