



HAL
open science

METHODES ELECTROCHIMIQUES POUR L'ANALYSE IN SITU DE COMPOSES BIOACTIFS EN MILIEU OCEANIQUE

Marielle Lacombe

► **To cite this version:**

Marielle Lacombe. METHODES ELECTROCHIMIQUES POUR L'ANALYSE IN SITU DE COMPOSES BIOACTIFS EN MILIEU OCEANIQUE. Océan, Atmosphère. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT: . tel-00256800

HAL Id: tel-00256800

<https://theses.hal.science/tel-00256800v1>

Submitted on 18 Feb 2008

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

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

UNIVERSITE TOULOUSE III- PAUL SABATIER

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER – TOULOUSE III

Ecole doctorale des Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace

Formation Doctorale « Océan Atmosphère et Environnement »

Spécialités : Océanographie - Chimie

Présentée par

Marielle Lacombe

**METHODES ELECTROCHIMIQUES POUR
L'ANALYSE IN SITU DE COMPOSES BIOACTIFS EN
MILIEU OCEANIQUE**

Thèse soutenue le 13 Décembre 2007 devant le jury composé de :

Maurice L'Her , Directeur de Recherches, Université de Bretagne Occidentale, Brest	Rapporteur
Paul Tréguer , Professeur émérite, IUEM, Université de Bretagne Occidentale, Brest	Rapporteur
Pascal Morin , Chargé de Recherches CNRS, IUEM Université Bretagne Occidentale, Brest	Examineur
Philippe Lebaron , Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Banyuls sur Mer	Examineur
Maurice Comtat , Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse III,	Président du jury
Nadine Le Bris , Chercheur, IFREMER Brest	Responsable scientifique
Véronique Garçon , Directrice de Recherches, CNRS, LEGOS, Toulouse	Directrice de thèse

Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS)

UNR 5566 – CNRS/IRD/UPS/CNES – Observatoire Midi Pyrénées

14 av Edouard Belin 31400 Toulouse

UNIVERSITE TOULOUSE III- PAUL SABATIER

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER – TOULOUSE III

Ecole doctorale des Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace

Formation Doctorale « Océan Atmosphère et Environnement »

Spécialités : Océanographie - Chimie

Présentée par

Marielle Lacombe

**METHODES ELECTROCHIMIQUES POUR
L'ANALYSE IN SITU DE COMPOSES BIOACTIFS EN
MILIEU OCEANIQUE**

Thèse soutenue le 13 Décembre 2007 devant le jury composé de :

Maurice L'Her, Directeur de Recherches, Université de Bretagne Occidentale, Brest
Paul Tréguer, Professeur émérite, IUEM, Université de Bretagne Occidentale, Brest
Pascal Morin, Chargé de Recherches CNRS, IUEM Université Bretagne Occidentale, Brest
Philippe Lebaron, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Banyuls sur Mer
Maurice Comtat, Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse III,
Nadine Le Bris, Chercheur, IFREMER Brest
Véronique Garçon, Directrice de Recherches, CNRS, LEGOS, Toulouse

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Président du jury
Responsable scientifique
Directrice de thèse

Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS)

UNR 5566 – CNRS/IRD/UPS/CNES – Observatoire Midi Pyrénées

14 av Edouard Belin 31400 Toulouse

Remerciements

Le manuscrit est enfin rédigé et prêt à être imprimé, la thèse est soutenue... Le moment est donc venu de clore ces trois dernières années et c'est avec un réel plaisir que je rédige ces dernières lignes pour remercier très chaleureusement toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à cette fabuleuse expérience...

Je tiens à remercier tout d'abord Véronique Garçon, ma directrice de thèse, pour son encadrement et pour m'avoir donné la chance de travailler dans ce domaine si passionnant qu'est l'océanographie. Merci pour son intégrité scientifique et intellectuelle. Merci pour sa patience et tout ce temps passé à relire (et re...re-lire !) mes écrits, à préparer mes oraux. Merci également pour son engagement humain, sa présence, son expérience, pour sa volonté d'explorer toujours des sujets novateurs et très souvent pluridisciplinaires. Ma modeste expérience m'a permis de me rendre compte que peu de personnes ont ce courage et cette motivation dont elle fait preuve pour se lancer dans des sujets nouveaux, donc incertains et risqués. Merci de m'avoir donné l'opportunité de participer à la campagne Drake. Cette expérience a été une grande chance pour moi... Merci également de me permettre de repartir en 2008. Enfin, merci pour ses recommandations, ses conseils, son soutien pour l'après thèse. Merci tout simplement de m'avoir permis de faire un pas de plus vers un métier qui me passionne...

J'exprime toute ma gratitude à Maurice Comtat, professeur au laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, qui a co-encadré ce travail. Merci pour ses précieux conseils, sa grande expérience en électrochimie (sans laquelle cette thèse n'aurait pas vu le jour) mais aussi pour sa curiosité scientifique. Cette thèse a reposé énormément sur son expertise et je lui en suis très reconnaissante. Merci également de nous avoir permis de valoriser ce travail dans un tout autre domaine. Merci enfin pour les repas gastronomiques que j'apprécie tout particulièrement...

Cette thèse est le fruit d'un co-financement « Boursier Docteur Ingénieur » entre le CNRS et l'Ifremer. Je remercie donc ma deuxième co-encadrante, Nadine Le Bris, chercheur à l'Ifremer de Brest, pour son savoir dans le domaine des écosystèmes profonds et pour ses conseils lors du développement de la mesure des sulfures. Merci également pour le développement en collaboration avec la société NKE, du potentiostat immergeable : les premiers déploiements *in situ* ont marqué les premiers pas vers l'application de nos nouvelles méthodes pour la mesure autonome de paramètres biogéochimiques.

Je remercie les membres de mon jury. Toute ma gratitude à mes deux rapporteurs Maurice L'Her et Paul Tréguer. Merci pour leur temps passé à lire le manuscrit, pour leurs questions scientifiques soulevées lors de la soutenance et surtout pour leur expertise dans leurs deux domaines respectifs, l'électrochimie et l'océanographie. Je remercie également mes

Remerciements

examineurs, Pascal Morin et Philippe Lebaron. Merci enfin à Maurice Comtat d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie tout particulièrement Danièle Thouron, pour ses précieux conseils (techniques et autres), son aide, son engagement et ses idées. Merci de m'avoir soutenue et encouragée durant ces trois dernières années. Merci également pour les « à-côtés » qui rendent la journée tellement plus agréable. Merci enfin de m'avoir supportée... !

Je remercie également Christine Provost pour m'avoir permis de participer à la campagne Drake ANT XXIII/3 en 2006. Cette campagne a non seulement enrichi scientifiquement ma thèse mais elle m'a également permis de rencontrer de nombreux scientifiques passionnés et passionnants. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir fourni cette opportunité de vivre ces aventures scientifiques et humaines inoubliables. Merci également de me permettre de repartir en 2008 sur la campagne Zéro-Drake. Merci enfin pour son soutien et ses encouragements.

Merci aux officiers, scientifiques et à tous les membres de l'équipage du Polarstern présents lors de la campagne Drake de 2006. Merci à toutes les personnes ayant partagé ce quotidien atypique et tout particulièrement à l'équipe des sels nutritifs. Un grand merci à Louise Oriol pour son expérience, sa confiance, sa gentillesse et également pour son accueil chaleureux à Banyuls lors des préparatifs de la campagne.

Un grand merci à Joël Sudre pour sa précieuse aide informatique, son soutien, sa disponibilité et surtout pour son travail sur Drake et sur les masses d'eau. J'en profite également pour remercier chaleureusement toute l'équipe Couleur et tout particulièrement Isabelle Dadou pour m'avoir fourni l'opportunité d'enseigner la biogéochimie marine et l'océanographie physique, merci pour ses cours, son soutien et ses conseils pédagogiques. Merci également à Guillaume pour ses conseils concernant l'après thèse.

Je tiens également à remercier les stagiaires qui ont participé à ce travail, merci à Amandine Nunes, pour son travail sur les sulfures, mais également pour sa joie et sa bonne humeur qui ont rendu notre travail très agréable. J'ai également une pensée toute particulière à la mémoire de Damien Plismy et pour sa famille, Damien était un garçon plein d'humour et de gentillesse.

Merci au personnel du Laboratoire de Génie Chimique pour leur accueil et les discussions électrochimiques lors de nos rencontres dans les diverses colloques. Merci également à Hélène Durliat pour sa participation à l'étude de la mesure des ions silicate et phosphate.

Merci à Renaud Vuillemin pour son accueil à l'Ifremer, son soutien et ses précieux conseils.

Toujours sur le plan professionnel je remercie nos « Drôles de Dames » de l'administration, Martine Ména, Nadine Lacroux et Catherine Donati pour leur aide si précieuse et pour leur bonne humeur à toute épreuve. Merci également à Benoît Legresy pour ses conseils (et ses photos d'ailleurs qui donnent envie d'y aller), et à toute l'équipe Glaciologie pour votre accueil chaleureux et vos invitations festives ! Merci enfin à Elodie Kestenare, Catherine Pradoux et bien sûr Danièle et Benoît pour les pauses café du matin.

Ce voyage n'aurait pas été le même sans tous les thésards, stagiaires, CDD et autres précaires rencontrés au LEGOS au cours de ces trois années. Merci à tous ceux qui ont embarqué dans la même Galère et avec qui j'ai partagé de supers moments, j'en garderai de très bons souvenirs. Merci à Momo pour les week-ends grimpe et rando, les pauses thé, les soirées

boulettes de fromage et pour les supers moments partagés. Merci à Ju pour toutes ses blagues, pour sa patience à la cantine quand ses desserts disparaissaient (et pour son impatience au volant !) et également tous ces moments partagés, et merci à Caro (de supporter Ju notamment). Merci à Waldo Lavabo (ou Lado) pour ses tee-shirts rayés et sa poubelle en inox, merci également à Marie de supporter Guillaume avec beaucoup de philosophie (j'en reviens toujours pas que Baptiste soit si sage). Merci à Charlotte pour son rire qui nous met toujours de bonne humeur (et merci à Julien pour les soirées poker !) ; merci à Pâté pour les pauses thé et les concours de lancers de brindilles (mais surtout pas de cailloux !) ; merci à boubou pour ses histoires toujours hors du commun ; merci à Tempête pour son « débordement » qui a fait écho sur tous les continents ; à Yo pour les jeux qui ne font rire que nous à la cantine et son lien de parenté avec le cuisinier ; à JB pour son imitation très très vrai de l'homme à la théière ; merci au Bess pour son tee-shirt rouge qui attire le vin ; à Célia et Fred pour la Corse (et U-Tianu), à Pascal pour ses rêveries et sa sieste en bas des voies (réveillé par le Tonnerre de Ju). Merci enfin à Amandine, Damien, Renaud, Mathilde F., Alix, Mathilde C., Claire, Yoann, Guillaume C. ... Merci donc à tout ce joyeux équipage qui a fait que cette croisière restera inoubliable.

Merci également à tous mes amis iutiens et assimilés Cédric et Marie 2D (sans oublier Mémé Bienvenue) ; à Clermont (et les saucissons de son boucher) ; à Didier et son coiffeur ; à Dana et Danette (si si tu changeras...) ; Cheep et Cheepette (et leur future 7a) ; Bruno et Emilie (sans oublier Timba), la Petite Marie (et les odeurs de Vanupieds), le gros Lulu (et ses envies de canard), Justine (et ses filles), les Guigui's (et la sauce du méchoui)... Merci pour votre soutien et tous ces moments passés ensemble.

Enfin mille mercis du fond du cœur à ma famille pour avoir toujours été là et à Alexandre pour toutes ces belles choses partagées...

Table des Matières

LISTE DES PRINCIPAUX SIGLES ET ABREVIATIONS UTILISES.....	11
INTRODUCTION GENERALE.....	13
I. INTRODUCTION A LA BIOGEOCHIMIE DES OCEANS ET DES ECOSYSTEMES PROFONDS.....	19
INTRODUCTION	21
I.1. INTRODUCTION A LA BIOGEOCHIMIE DES OCEANS.....	22
<i>I.1.1. La production de matière organique.....</i>	<i>22</i>
a. La photosynthèse et le phytoplancton	22
b. Les principaux éléments nutritifs	24
<i>I.1.2. Le rôle de l'océan dans le changement global du climat.....</i>	<i>29</i>
a. Le cycle du carbone.....	29
b. Le rôle de l'océan dans le climat.....	32
<i>I.1.3. La silice dans les océans.....</i>	<i>33</i>
a. Le cycle de la silice dans l'océan	33
b. Le rôle de la silice dans le cycle du carbone	34
c. La chimie de la silice.....	35
I.2. LES MILIEUX REDUCTEURS DANS L'OCEAN ET LEURS ECOSYSTEMES ASSOCIES	36
<i>I.2.1. Les sources hydrothermales.....</i>	<i>36</i>
a. Origine	36
b. Les paramètres physico-chimiques des fluides hydrothermaux	37
c. Le fonctionnement des écosystèmes et la chimiosynthèse	40
d. Caractéristiques des environnements hydrothermaux	42
e. Conclusion.....	45
<i>I.2.2. Les sources froides des marges continentales.....</i>	<i>46</i>
a. Origine	46
b. L'écosystème et les paramètres physico-chimiques des sources froides	48
c. Conclusion.....	49
<i>I.2.3. La chimie du soufre réduit dans l'eau de mer.....</i>	<i>49</i>
a. Les diverses formes du soufre	50
b. Chimie des sulfures	50
c. Chimie des polysulfures	52
d. Chimie des sulfures de fer.....	53
CONCLUSION	55
II. LES METHODES ANALYTIQUES	57
INTRODUCTION	59
II.1. LES METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES D'ANALYSE	60
<i>II.1.1. La mesure du sulfure</i>	<i>60</i>
<i>II.1.2. La mesure du silicate.....</i>	<i>61</i>
II.2. LES METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ANALYSE	63

II.2.1. Mesures potentiométriques à courant nul.....	63
a. Electrode de première espèce.....	63
b. Electrode de deuxième espèce.....	64
c. Electrode à membrane.....	64
d. Electrode redox.....	65
II.2.2. Détermination de la caractéristique d'une électrode.....	65
II.2.3. La voltammétrie.....	69
II.3. LA MESURE DU SILICATE PAR ELECTROCHIMIE.....	72
II.4. LA MESURE DU SULFURE PAR ELECTROCHIMIE.....	74
II.4.1. Potentiométrie.....	74
II.4.2. Chronoampérométrie.....	75
II.4.3. Voltammétrie.....	76
CONCLUSION.....	79
III. LES CAPTEURS CHIMIQUES <i>IN SITU</i> POUR LA MESURE DES SELS NUTRITIFS ET DES SULFURES.....	81
INTRODUCTION.....	83
III.1. LES SYSTEMES D'OBSERVATION.....	84
III.2. LES CAPTEURS CHIMIQUES POUR UNE MESURE A LONG TERME.....	90
III.3. LES CAPTEURS <i>IN SITU</i> POUR LA MESURE DES DIFFERENTES FORMES DE SULFURES.....	93
III.3.1. Méthodes, performances et mesures <i>in situ</i>	93
a. Spectrophotométrie dans le visible.....	93
b. Spectrophotométrie UV.....	99
c. Potentiométrie.....	100
d. Ampérométrie.....	101
e. Voltammétrie.....	101
III.3.2. Les mesures autonomes <i>in situ</i>	103
III.4. LES CAPTEURS AUTONOMES <i>IN SITU</i> POUR LA MESURE DES SELS NUTRITIFS.....	106
III.4.1. Les capteurs autonomes.....	106
a. ANAIS : Autonomous Nutrient Analyzer In-situ.....	106
b. Les autres analyseurs spectrophotométriques.....	109
III.4.2. Les mesures de sels nutritifs obtenues sur les observatoires permanents.....	112
CONCLUSION.....	114
IV. MESURES ELECTROCHIMIQUES DES IONS SULFURE DANS LES ECOSYSTEMES PROFONDS OCEANIQUES.....	117
INTRODUCTION.....	119
IV.1. MATERIELS ET METHODES.....	120
IV.1.1. Réactifs et solutions.....	120
IV.1.2. Appareillage.....	120
IV.2. ETUDE DE LA REPONSE DES ELECTRODES A DETECTION POTENTIOMETRIQUE DANS LE TEMPS.....	121
IV.2.1. Fabrication des électrodes.....	121
a. Chrono ampérométrie.....	123
b. Trempage.....	123
c. Stockage.....	123
IV.2.2. Détection des ions sulfure.....	124
IV.2.3. Reproductibilité.....	126
IV.2.4. Etude de la stabilité dans le temps des électrodes.....	127
IV.2.5. Conclusion.....	130
IV.3. LA MISE AU POINT DES METHODES VOLTAMMETRIQUES SUR ELECTRODE D'ARGENT.....	131
IV.3.1. Gammes de concentrations.....	131

Table des matières

IV.3.2. Mesures pour les faibles concentrations	135
IV.3.3. Reproductibilité	137
IV.3.4. Etude de la sélectivité et de l'influence du pH.....	138
IV.3.5. Etude de la stabilité dans le temps des électrodes.....	139
IV.3.6. Conclusion.....	140
IV.4. LA MESURE INDIRECTE DES IONS SULFURE.....	142
IV.4.1. Méthode.....	142
a. Oxydation des chlorures.....	143
b. Attente d'un temps fixe pour le déplacement des espèces.....	144
c. Réduction par voltammétrie linéaire de l'AgCl restant	145
IV.4.2. Paramètres	147
IV.4.3. Calibration et précision.....	147
IV.4.4. Conclusion.....	148
CONCLUSION	149
V. UNE NOUVELLE METHODE DE MESURE DU SILICATE SANS REACTIFS EN MILIEU MARIN.....	151
INTRODUCTION	153
V.1. MATERIELS ET METHODES	154
V.1.1. Réactifs et solutions	154
V.1.2. Méthode colorimétrique.....	154
V.1.3. Méthodes électrochimiques.....	155
V.1.4. Prélèvement des échantillons.....	156
V.2. RESULTATS ET DISCUSSION	156
V.2.1. Etudes préliminaires	156
V.2.2. Chrono-ampérométrie.....	162
V.2.3. Etude de l'interférence du phosphate	163
V.2.4. Oxydation du molybdène.....	164
V.2.5. La méthode semi-autonome	167
V.2.6. Inter-comparaison de la méthode semi-autonome avec la méthode classique sur des échantillons naturels.....	169
V.2.7. Méthode sans réactif.....	171
CONCLUSION	174
VI. ANALYSE DES MASSES D'EAUX DU PASSAGE DE DRAKE.....	175
INTRODUCTION	177
VI.1. LES MASSES D'EAUX DU PASSAGE DE DRAKE	178
VI.1.1. Données.....	178
VI.1.2. Hydrologie du Passage de Drake	179
VI.1.3. Description des masses d'eaux.....	186
VI.1.4. Discussion.....	192
VI.2. LA METHODE D'INVERSION DES MASSES D'EAUX.....	193
VI.3. APPLICATION DE LA METHODE D'INVERSION DES MASSES D'EAUX	196
VI.3.1. Matrices A et W.....	196
VI.3.2. Robustesse des résultats et résidus.....	198
VI.3.3. Résultats et discussion.....	200
a. Eaux de surface	200
b. Eaux intermédiaires et profondes	200
CONCLUSION	204
CONCLUSION GENERALE.....	207

LEXIQUE	215
ANNEXE I : SILICATE DETERMINATION IN SEA WATER : TOWARD A REAGENTLESS ELECTROCHEMICAL METHOD	217
ANNEXE II : A NEW ELECTROCHEMICAL REAGENTLESS METHOD FOR SILICATE MEASUREMENT IN SEA WATER.....	229
REFERENCES	253

Liste des principaux sigles et abréviations utilisés

AASW :	Antarctic Surface Water
AAIW :	Antarctic Intermediate Water
ACC :	Antarctic Circumpolar Current
ADCP :	Acoustic Doppler Current Profiler
AUV :	Autonomous Underwater Vehicle
AVS :	Acid Volatil Sulfide
AZ :	Antarctic Zone
CFA :	Continuous Flow Analysis
CLIVAR :	CLImatic VARIability
CWB :	Continental Water Boundary
CZ :	Continental Zone
EMA :	Eau de Mer Artificielle
ENSO :	El Niño – Southern Oscillation
EPR :	East Pacific Rise
FIA :	Flow Injection Analysis
GODAE :	Global Ocean Data Assimilation Experiment
HNLC :	High Nutrient Low Chlorophyll
IPCC :	Intergovernmental Panel on Climate Change
JGOFS :	Joint Global Ocean Flux Study
LCDW :	Lower Circumpolar Deep Water
MAR :	Mid- Atlantic Ridge
MAREL :	Mesures Automatisées en Réseau pour l'Environnement et le Littoral
PE :	Production Exportée
PN :	Production Régénérée
PP :	Production Primaire
ROV :	Remotely-Operated Vehicle
SACCF :	Southern Antarctic Circumpolar Current Front
SAF :	Subantarctic Front
SASW :	Subantarctic Surface Water
SAZ :	Subantarctic Zone
PSU :	Practical Salinity Unit
PF :	Polar Front
PFZ :	Polar Frontal Zone
SOLAS :	Surface Ocean - Lower Atmosphere Study
SOLA :	Service d'Observation du Laboratoire Arago
SOMLIT :	Service d'Observation en Milieu Littoral
SPDW :	Southeast Pacific Deep Water
TAG :	Trans Atlantic Geotraverse
TRS :	Total Reduced Sulphide
UCDW :	Upper Circumpolar Deep Water
WOCE :	World Ocean Circulation Experiment
WSDW :	Weddell Sea Deep Water
WW :	Winter Water

Introduction générale

Contexte

L'océan est une composante clef régulatrice de l'écosystème Terre en interaction permanente avec l'atmosphère, les continents et la croûte océanique. En ce début de XXI^{ème} siècle la compréhension du rôle de la machine océan dans le cycle naturel global du carbone doit s'inscrire dans un cadre interdisciplinaire alliant les sciences de la vie, les sciences de l'univers, les sciences humaines et sociales et le développement technologique.

L'océan est donc le siège de multiples processus géologiques, physiques, chimiques, biogéochimiques et biologiques étroitement liés. L'étude des cycles biogéochimiques des éléments chimiques (C, N, Si, P ...) implique la prise en compte des origines des apports (les sources), des puits mais aussi des transformations au sein de chacun des réservoirs (océan, continent, atmosphère...) de chaque élément les constituant.

Ainsi le cycle du carbone dans l'océan global (en rouge sur la *Figure 1*) dépend des échanges de CO₂ à l'interface océan-atmosphère, de la circulation océanique générale, des apports de sels nutritifs par les rivières, par les poussières transportées par les vents ou encore par le volcanisme sous marin. Le CO₂ est un gaz majeur intervenant dans le phénomène d'effet de serre. L'étude du cycle de carbone est donc indispensable à la compréhension et à la prévision des changements climatiques. Lors de la photosynthèse, les algues microscopiques utilisent l'énergie du soleil pour transformer le CO₂ dissous et les sels nutritifs (nitrate, phosphate, silicate,...) en carbone organique. Le suivi des teneurs en sels nutritifs dans le temps, comme éléments clés de la chaîne *trophique* marine mais aussi en tant que traceurs des masses d'eau, apparaît donc comme un facteur primordial pour le suivi de l'évolution climatique. Pour obtenir un tel suivi il est indispensable de disposer de capteurs autonomes pour une mesure *in situ* à long terme dans des sites hostiles et peu accessibles. Acquérir de longues séries temporelles de mesures de sels nutritifs et de paramètres hydrologiques le long de la colonne d'eau permettra de mieux comprendre les processus lents ainsi que les évènements rares et imprévisibles. Ceci constituera une étape décisive dans la compréhension des interactions complexes physiques et biogéochimiques régissant le cycle du carbone et des éléments associés au sein de l'océan.

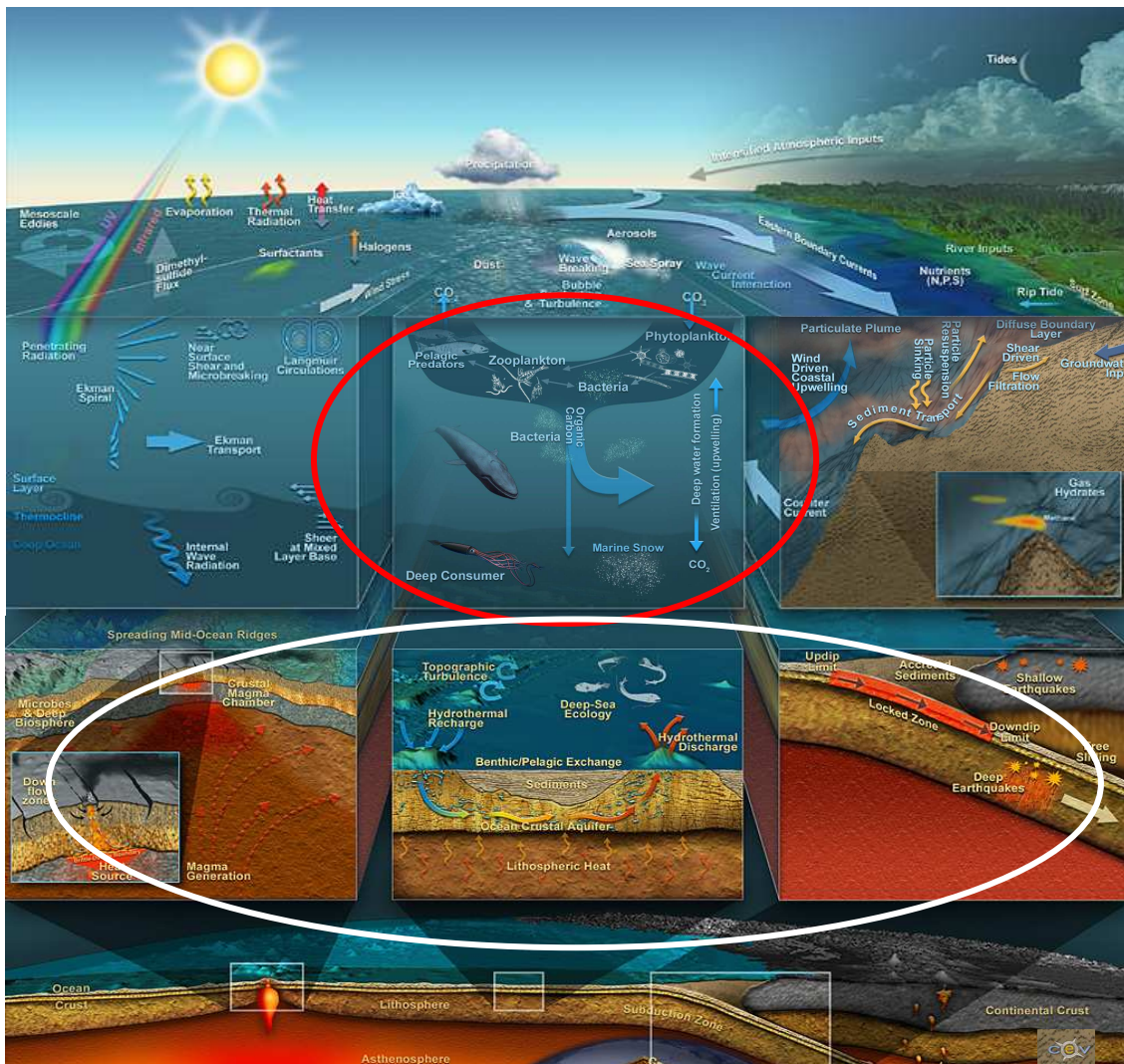


Figure 1 : Les processus majeurs rencontrés dans l'océan (<http://www.neptune.washington.edu>).

L'étude des environnements océaniques profonds justifie également le développement de mesures chimiques *in situ*, sans lesquelles il est difficile d'appréhender les interactions biogéochimiques qui sous-tendent le fonctionnement des écosystèmes. C'est particulièrement le cas des écosystèmes profonds dépendant d'une production primaire microbienne chimiosynthétique. Ces écosystèmes sont directement liés aux processus géologiques et géophysiques tels que les sources hydrothermales ou les émissions de méthane sur les marges continentales (en blanc sur la Figure 1). Les microorganismes chimioautotrophes fixent le CO_2 en carbone organique grâce à l'énergie libérée par l'oxydation d'espèces chimiques réduites. Parmi d'autres formes réduites du soufre, le soufre -II constitue le principal donneur d'électrons utilisé par ces microorganismes. La mesure *in situ* des ions sulfure dans les différents biotopes 'réduits' rencontrés en eaux profondes permettrait de mieux comprendre le

fonctionnement de ces écosystèmes en précisant les mécanismes qui permettent aux organismes de tirer profit de leur exposition à des concentrations de sulfure généralement considérées comme toxiques.

Le suivi autonome de paramètres chimiques pourrait indiquer les relations entre les modifications de nature géologique ou géophysique (séismes, éruptions, émissions de gaz...), ou biologique (colonisation) et l'évolution de la chimie des habitats et des communautés biologiques.

Les observations satellitaires de l'océan sont actuellement bien développées (température de surface, couleur de la mer et donc chlorophylle, hauteur altimétrique...). Par contre elles ne permettent pas la mesure des paramètres chimiques. Par ailleurs l'océan ne laisse pas passer les ondes électromagnétiques de hautes fréquences utilisées par les satellites de télédétection. Ainsi sous la surface, l'océan demeure opaque. Il est donc nécessaire de l'observer *in situ* et de manière autonome pour compléter les observations satellitaires à grande échelle. En raison de la grande étendue de l'océan et de sa faible accessibilité, peu de mesures *in situ* sont effectuées régulièrement à ce jour, car les campagnes océaniques ont un coût très élevé. Par ailleurs, l'accessibilité de certaines régions est limitée par les conditions météorologiques. A terme, la réalisation et le déploiement d'observatoires biogéochimiques autonomes et multidisciplinaires s'imposent donc comme une étape primordiale dans la compréhension des processus majeurs de ces écosystèmes.

L'étude menée au cours de cette thèse s'inscrit dans ce cadre. Deux domaines d'application particuliers ont été privilégiés: les environnements *benthiques* profonds associés à des sources de composés réduits (sources hydrothermales et sources de méthane) et la colonne d'eau dans l'océan ouvert. Nous nous intéressons ici au suivi des sels nutritifs (et plus particulièrement du silicate) comme éléments clés de la chaîne *trophique* marine et comme traceurs de la circulation océanique, ainsi qu'aux ions sulfure, éléments indispensables aux bactéries chimiosynthétiques mais aussi composés toxiques pour tous les organismes aérobies. Le silicate et les ions sulfure ont donc pour point commun d'être à la base de la chaîne alimentaire.

Quelques dispositifs basés sur divers principes de mesure (spectroscopie visible, UV ou Raman, potentiométrie, ampérométrie ou voltammétrie) ont été développés et mis en œuvre *in situ* dans ces environnements. Parmi ces équipements, rares sont ceux qui permettent de réaliser des mesures autonomes sur des durées dépassant quelques heures. En amont du développement de l'instrumentation adaptée à ces nouveaux enjeux scientifiques, l'objectif de cette étude est de développer des méthodes nouvelles pour répondre aux besoins de l'analyse *in situ* de composés bioactifs dans ces contextes océaniques, et si possible pour des mesures à long terme.

L'électrochimie offre des méthodes bien adaptées à un développement instrumental qui permet de travailler dans ces milieux difficiles d'accès. Elle assure la transformation

d'une concentration d'espèce en solution en une grandeur électrique mesurée au moyen de relations mathématiques simples. Les électrodes métalliques résistent bien à la pression et peuvent être miniaturisées pour optimiser la résolution spatiale et temporelle des mesures. Ces méthodes sont largement utilisées dans certains environnements aquatiques de faible profondeur (Kühl et Steuckart, 2000; Buffle et Horvai, 2000; Taillefert et al., 2000; Viollier et al., 2003). Ces méthodes précises, sensibles et sélectives peuvent être mises en œuvre avec un matériel de faible encombrement, peu exigeant en énergie et adaptable à des conditions de température et de pression élevées. Leur utilisation dans l'océan profond est moins développée mais les perspectives ouvertes par certaines équipes démontrent leur intérêt dans ce domaine où la mesure *in situ* est, plus qu'ailleurs, une nécessité (Revsbech et al., 1983; Luther et al., 1999; Luther et al., 2001a; Luther et al., 2001b).

Objectifs

L'objectif de cette thèse est donc double :

- Pour la mesure des ions sulfure une adaptation des méthodes pour la mise au point d'une méthode garantissant la stabilité des mesures sur des durées de plusieurs jours à quelques semaines pour des expérimentations *in situ*. Les méthodes devront être adaptées aux teneurs faibles attendues dans les fluides diffus (<1 à 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$) ou, au contraire, plus importantes dans les sédiments associés à des sources de méthane ou certains environnements hydrothermaux (de 1 à 20 mmol l^{-1}).
- Pour le silicate en océan ouvert deux objectifs seront à acquies :
 - Tout d'abord nous nous attacherons à développer une nouvelle méthode de détermination autonome en réactifs via l'oxydation *in situ* du molybdène. En effet le silicate est électro-inactif, il doit être complexé avec d'autres composés (complexes d'ions métallique et d'oxygène, notamment des sels de molybdène) pour produire un complexe susceptible d'être réduit électrochimiquement.
 - Enfin une application directe de la mesure du silicate par l'étude des masses d'eau dans le Passage de Drake sera présentée grâce aux données collectées durant la campagne Drake (ANT XXIII/3, chef de mission Christine Provost) à bord du R/V Polarstern durant l'été austral 2006 (14 janvier – 8 février).

Plan de la thèse

Cette étude se situe à la frontière de plusieurs domaines : la chimie analytique, l'océanographie, la biogéochimie de l'océan ouvert et la biogéochimie des écosystèmes profonds. La pluridisciplinarité de cette thèse a impliqué une longue partie d'introduction. L'objectif des trois premiers chapitres est de cibler la problématique et d'apporter les éléments de base nécessaires à la compréhension des phénomènes rencontrés. Le premier rappelle le contexte scientifique et donne une introduction à la biogéochimie de l'océan global et des écosystèmes profonds. Le second chapitre est un rappel des différentes méthodes analytiques utilisées au cours de cette étude et décrit l'état de l'art de la mesure du sulfure et du silicate par voie électrochimique. Le troisième chapitre d'introduction est une synthèse des systèmes d'observation autonomes et des capteurs *in situ* déployés à ce jour pour la mesure des sels nutritifs et des différentes formes du soufre réduit. Le *Chapitre IV* donne les principaux résultats obtenus pour la mesure du sulfure par potentiométrie et par voltammétrie sur électrode d'argent et décrit les résultats préliminaires du développement d'une nouvelle méthode de mesure indirecte du sulfure. Le *Chapitre V* détaille les étapes du développement d'une nouvelle méthode électrochimique de mesure du silicate sans réactifs. Enfin le dernier chapitre (*Chapitre VI*) est une application directe de la mesure du silicate en milieu marin par l'étude des masses d'eau dans le Passage de Drake grâce aux données collectées durant la campagne Drake.

I. Introduction à la biogéochimie des océans et des écosystèmes profonds

Sommaire



INTRODUCTION	21
I.1. INTRODUCTION A LA BIOGEOCHIMIE DES OCEANS.....	22
<i>I.1.1. La production de matière organique.....</i>	<i>22</i>
a. La photosynthèse et le phytoplancton	22
b. Les principaux éléments nutritifs	24
<i>I.1.2. Le rôle de l’océan dans le changement global du climat.....</i>	<i>29</i>
a. Le cycle du carbone.....	29
b. Le rôle de l’océan dans le climat.....	32
<i>I.1.3. La silice dans les océans.....</i>	<i>33</i>
a. Le cycle de la silice dans l’océan	33
b. Le rôle de la silice dans le cycle du carbone	34
c. La chimie de la silice.....	35
I.2. LES MILIEUX REDUCTEURS DANS L’OCEAN ET LEURS ECOSYSTEMES ASSOCIES	36
<i>I.2.1. Les sources hydrothermales.....</i>	<i>36</i>
a. Origine	36
b. Les paramètres physico-chimiques des fluides hydrothermaux	37
c. Le fonctionnement des écosystèmes et la chimiosynthèse	40
d. Caractéristiques des environnements hydrothermaux	42
e. Conclusion.....	45
<i>I.2.2. Les sources froides des marges continentales.....</i>	<i>46</i>
a. Origine	46
b. L’écosystème et les paramètres physico-chimiques des sources froides	48
c. Conclusion.....	49
<i>I.2.3. La chimie du soufre réduit dans l’eau de mer.....</i>	<i>49</i>
a. Les diverses formes du soufre	50
b. Chimie des sulfures	50
c. Chimie des polysulfures	52
d. Chimie des sulfures de fer.....	53
CONCLUSION	55



Introduction

Cette thèse a pour but de développer de nouvelles méthodes électrochimiques pour déterminer la teneur en sulfure et en silicate en milieu marin. L'objectif de ce chapitre est d'expliquer l'intérêt de mesurer ces paramètres et de présenter le contexte général de cette étude. Nous nous intéressons ici au suivi des sels nutritifs (plus particulièrement du silicate) comme éléments clés de la chaîne *trophique* marine et comme traceurs de la circulation océanique, ainsi qu'au sulfure, élément indispensable à la production primaire *chimiosynthétique* en milieu réducteur mais aussi composé toxique pour les organismes aérobies. Les deux paramètres étudiés, le sulfure et le silicate, ont pour point commun d'être des éléments clés du cycle du carbone, et donc de la chaîne alimentaire, dans des écosystèmes bien distincts.

Dans un premier temps, la biogéochimie des océans et plus particulièrement la description du cycle du carbone et par là même du cycle de la silice sont abordées. Le cycle du carbone étant étroitement lié au climat et à la circulation océanique, une description succincte des principaux problèmes liés au changement climatique global est faite.

La deuxième partie du chapitre est centrée sur la description du fonctionnement des écosystèmes profonds. Enfin, la complexité de la chimie du soufre en milieu marin est abordée brièvement par la description des différentes formes présentes en fonction de la physico-chimie du milieu.

I.1. Introduction à la biogéochimie des océans

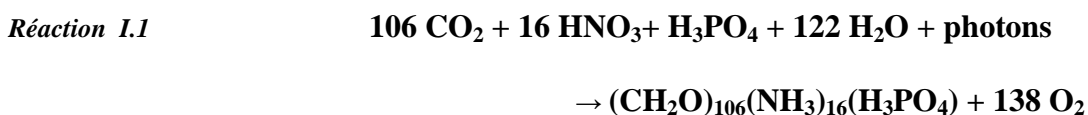
L'océan est un milieu complexe dans lequel les éléments chimiques sont apportés par les rivières, l'atmosphère et le volcanisme sous marin. Ces éléments, sous forme de molécules chargées ou non, sont transportés par les courants et peuvent participer à diverses réactions chimiques. Parmi ces réactions celles liées à l'activité biologique sont particulièrement importantes et impliquent des transformations répétées des molécules, les cycles biogéochimiques. Les molécules passent ainsi de l'état inorganique à l'état organique pour être ensuite reminéralisées et redémarrer un nouveau cycle.

I.1.1. La production de matière organique

a. La photosynthèse et le phytoplancton

A la base des écosystèmes marins on trouve la *photosynthèse* : des algues microscopiques utilisent l'énergie du soleil pour transformer le CO₂ dissous dans l'eau de mer en carbone organique. La lumière étant indispensable à cette transformation, la *photosynthèse* se déroule dans les eaux de surface. Le *phytoplancton* se trouve à la base de la chaîne alimentaire marine et constitue l'essentiel de la biomasse vivante présente dans les océans. Le mot « *phytoplancton* » signifie « *plancton végétal* »¹. Le *plancton* est lui-même défini comme l'ensemble des organismes, généralement de très petite taille, flottant plus ou moins passivement dans les eaux.

Pour son développement, le *phytoplancton* nécessite certaines espèces chimiques, les sels nutritifs dissous indispensables à la *photosynthèse* (*Réaction I.1*). La respiration est caractérisée par la réaction inverse de la photosynthèse. *Redfield* (1934) a montré que les principaux nutriments, tels que le nitrate et le phosphate, ont des concentrations dans l'eau de mer avec la même stoechiométrie que l'azote et le phosphore dans les organismes planctoniques.



La stoechiométrie de cette réaction donne le rapport de Redfield (rapport stoechiométrique constant à grande échelle) dont les valeurs actuellement admises sont données par l'Équation I.1 (*Redfield, 1934; Redfield, 1958; Redfield et al., 1963*).

¹ Le zooplancton étant considéré comme le plancton animal.

Équation I.1

$$\text{O/C/N/P} = -138/105/16/1$$

Cela signifie que pour un atome de phosphore utilisé lors de la photosynthèse, 16 atomes d'azote et 105 atomes de carbone sont consommés alors que 138 atomes d'oxygène sont libérés. Le carbone, l'azote et le phosphore consommés sous forme minérale sont transformés en matière organique. Les nutriments les plus importants sont le phosphore et l'azote, mais certains organismes à structure plus dure nécessitent aussi la présence de silicium (diatomées et flagellés siliceux) ou de carbonates CaCO_3 pour les coccolithophoridées. Le rapport silice sur carbone varie ainsi entre 0.06 et 0.45. Les micronutriments tels que le fer, le manganèse, le cobalt ou le zinc jouent également un rôle très important et peuvent être des éléments limitants lors de la croissance phytoplanctonique.

La production primaire est donc limitée par la disponibilité en énergie lumineuse et en éléments nutritifs. La lumière pénètre sous la surface de la mer et y est diffusée et absorbée par l'eau et les pigments du *phytoplancton*, principalement la chlorophylle et les carotènes. On définit arbitrairement la profondeur de la *couche euphotique* comme étant la profondeur où la lumière n'a plus que 1% de l'intensité qu'elle a sous la surface de l'eau. Alors que dans l'eau pure cette couche peut avoir plus de 100m de profondeur, elle est souvent bien plus faible en présence de *phytoplancton*.

On distingue deux types de *Production Primaire* (PP) : la *Production Régénérée* (PR), qui utilise les nutriments reminéralisés localement dans la *couche euphotique* ; et la *Production Nouvelle* (PN) résultant d'apports de nutriments depuis l'extérieur de la *couche euphotique* (océan profond, ou apports atmosphériques). Une autre notion importante est celle de la *Production Exportée* (PE) depuis la *couche euphotique* vers l'océan profond. Elle correspond donc à l'absorption de carbone par les océans. La PE peut être réinjectée dans l'océan de surface lors du mélange vigoureux hivernal. La pompe biologique correspond donc à la proportion de carbone enfoui dans les sédiments qui n'est par remis en suspension lors du mélange hivernal.

D'autre part, le *phytoplancton* représente le premier maillon de la chaîne alimentaire dans les océans. Cela signifie qu'il est brouté (« consommé ») par le *zooplancton* herbivore, lui-même brouté par le *zooplancton* carnivore et omnivore, et ainsi de suite jusqu'aux échelons *trophiques* supérieurs (poissons et humains).

La concentration en *phytoplancton* permet d'estimer la productivité des océans grâce aux données « couleur de l'eau » (obtenues grâce aux satellites) qui donnent accès indirectement à la concentration en chlorophylle. Cette estimation est très importante pour les populations de pêcheurs car elle est liée à la production primaire et donc à la présence de poissons. Ainsi la cartographie spatiotemporelle de la distribution de la chlorophylle à l'échelle mondiale a permis de montrer la très faible production océanique au niveau des gyres subtropicaux dans les océans Pacifique, Atlantique et

Indien (zones marquées « 1 » sur la *Figure I.1*). Nous verrons dans le paragraphe suivant que ces régions sont désertiques car elles sont *oligotrophes*, c'est-à-dire pauvres en nutriments, en raison de la courantologie. D'autres régions sont au contraire très productives du fait de la disponibilité des substances nutritives et des courants favorables (zones marquées « 2 » sur la *Figure I.1*). C'est le cas par exemple des zones d'upwelling (zones où du fait de l'action des vents, des eaux profondes riches en sels nutritifs remontent). Par contre si les remontées d'eaux profondes sont réduites (c'est le cas durant le phénomène El Niño dans le Pacifique) la *photosynthèse* est réduite et toute la chaîne alimentaire (allant jusqu'à l'homme) est pénalisée. Dans ces zones, qui pour beaucoup sont proches de pays en voie de développement, de très fortes populations dépendent directement ou indirectement de la pêche et donc de la productivité des écosystèmes.

Enfin, il existe des zones dites « HNLC » (High Nutrient Low Chlorophyll) au niveau de l'océan Pacifique subarctique et équatorial et de l'océan Austral (zones marquées « 3 » sur la *Figure I.1*). Ce sont des zones à forte concentration en nutriments (nitrate, phosphate et silicate) mais à faible concentration en chlorophylle. Ce phénomène serait lié à une limitation par un micronutriment (par exemple le fer) et/ou un fort taux de broutage du *phytoplancton* par le *zooplancton*.

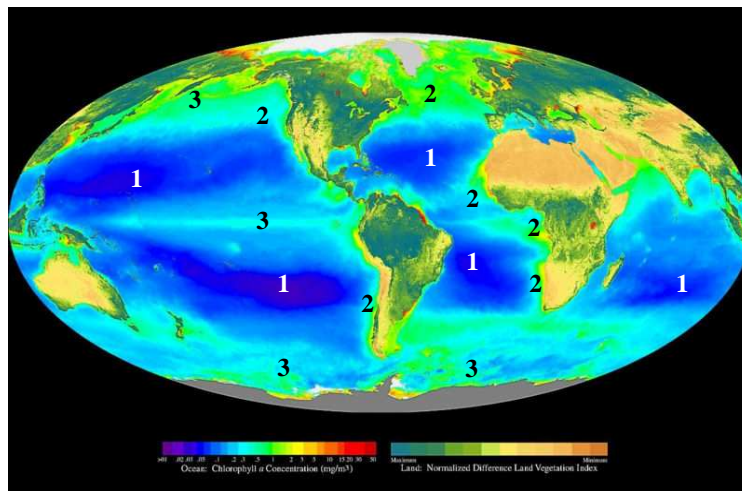


Figure I.1 : Carte de la concentration globale en chlorophylle ; 1 : déserts océaniques (gyres subtropicaux) ; 2 : zones productives (upwelling, plateaux...) ; 3 : zones HNLC (Pottier, 2006).

b. Les principaux éléments nutritifs

Plusieurs nutriments sont nécessaires à la *photosynthèse* et à la croissance du *phytoplancton*. On distingue deux types principaux de nutriments utilisables par le *phytoplancton* :

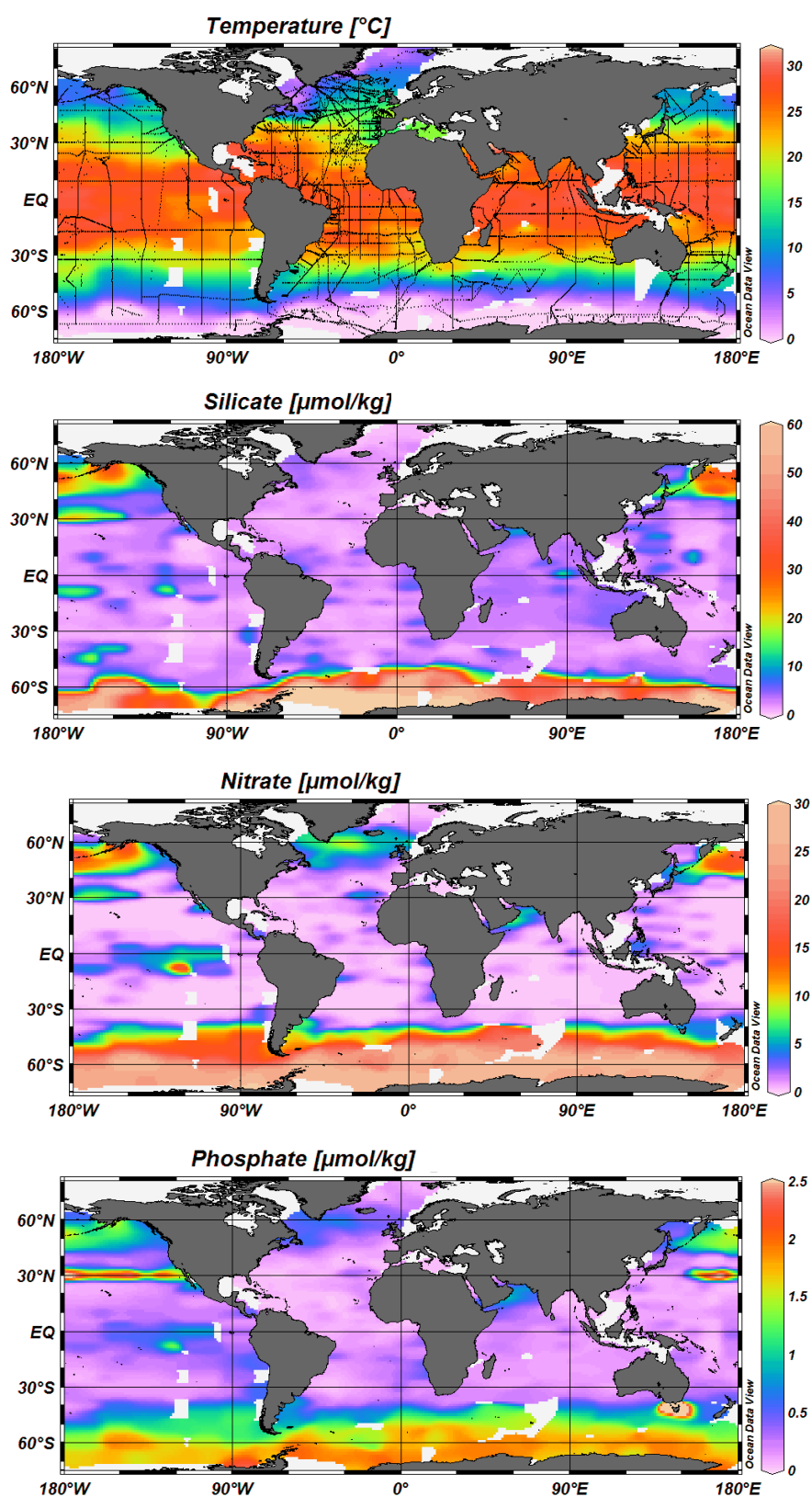


Figure I.2 Température de surface, concentrations de surface en silicate, nitrate et phosphate obtenues durant le programme WOCE de 1990 à 2002 (le trajet de chaque campagne est représenté en noir sur la première carte).

- les macro-nutriments : l'azote (N) sous forme de nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), ammonium (NH_4^+), et même azote moléculaire (N_2) pour les diazotrophes ; le phosphore (P) sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) ; le silicium (Si) pour certaines espèces, sous forme de silicate ($\text{Si}(\text{OH})_4$).
- les micro-nutriments : métaux trace comme le fer, le manganèse, le zinc ou le cobalt à l'état de traces.

Suivant leur concentration dans l'océan, ces nutriments sont limitants ou non : en particulier en ce qui concerne l'azote et le phosphore, étant donné le rapport de Redfield, si $\text{N/P} \ll 16$, P est en excès et N est donc l'élément qui limite la *photosynthèse* : on dit alors que le nitrate est le nutriment limitant. De façon générale, tout nutriment (macro- ou micro-nutriment) peut être nutriment limitant, dès qu'il est en déficit dans l'océan. Si plusieurs nutriments sont limitants, on parle de colimitation.

Les zones où la limitation est due au manque d'apport en nutriments sont très bien représentées par la *Figure I.2* donnant les concentrations de surface en silicate, nitrate et phosphate obtenues durant le programme WOCE (World Ocean Circulation Experiment). On note ainsi les zones *oligotrophes* vers les gyres subtropicaux dans les océans Pacifique, Atlantique et Indien où les valeurs en nutriments sont généralement presque nulles en surface. Les zones dites HNLC se distinguent également au niveau de l'océan Pacifique subarctique et équatorial et de l'océan Austral (au niveau de ces zones les concentrations de surface en silicate peuvent atteindre plus de $60 \mu\text{mol/kg}$ et le nitrate $30 \mu\text{mol/kg}$).

La matière organique formée en surface chute vers le fond sous différentes formes : agrégats de *phytoplankton*, matières fécales, cadavres... Au cours de sa chute cette matière organique est utilisée par de nombreuses bactéries pour leur alimentation. En profondeur les concentrations en éléments nutritifs augmentent pour atteindre un maximum autour de 1000 m pour le nitrate et le phosphate. Ce phénomène est dû à la redissolution et à la reminéralisation de la matière organique par les bactéries (*Figure I.4*). La distribution du silicium est sensiblement différente de celle du phosphore et de l'azote car les débris siliceux sont plus résistants à la dégradation et leur vitesse de sédimentation est plus grande. Faibles en surface, les teneurs augmentent avec la profondeur et les valeurs les plus élevées se rencontrent très en dessous des maximums de celles du phosphore et de l'azote.

Les eaux plus profondes sont également riches en éléments nutritifs. Cet enrichissement est lié à la circulation des eaux profondes. Ces eaux froides et denses sont formées dans l'Atlantique Nord (Mer de Norvège et Mer du Labrador) et dans l'Atlantique Sud (Mer de Weddell). Elles circulent en profondeur depuis l'Atlantique Nord jusqu'à l'Atlantique Sud puis elles arrivent au fond des océans Indien et Pacifique. C'est la circulation thermohaline (*Figure I.5*). Au cours de ce trajet qui dure environ 1000 ans, ces eaux profondes sont enrichies en éléments nutritifs par dissolution et

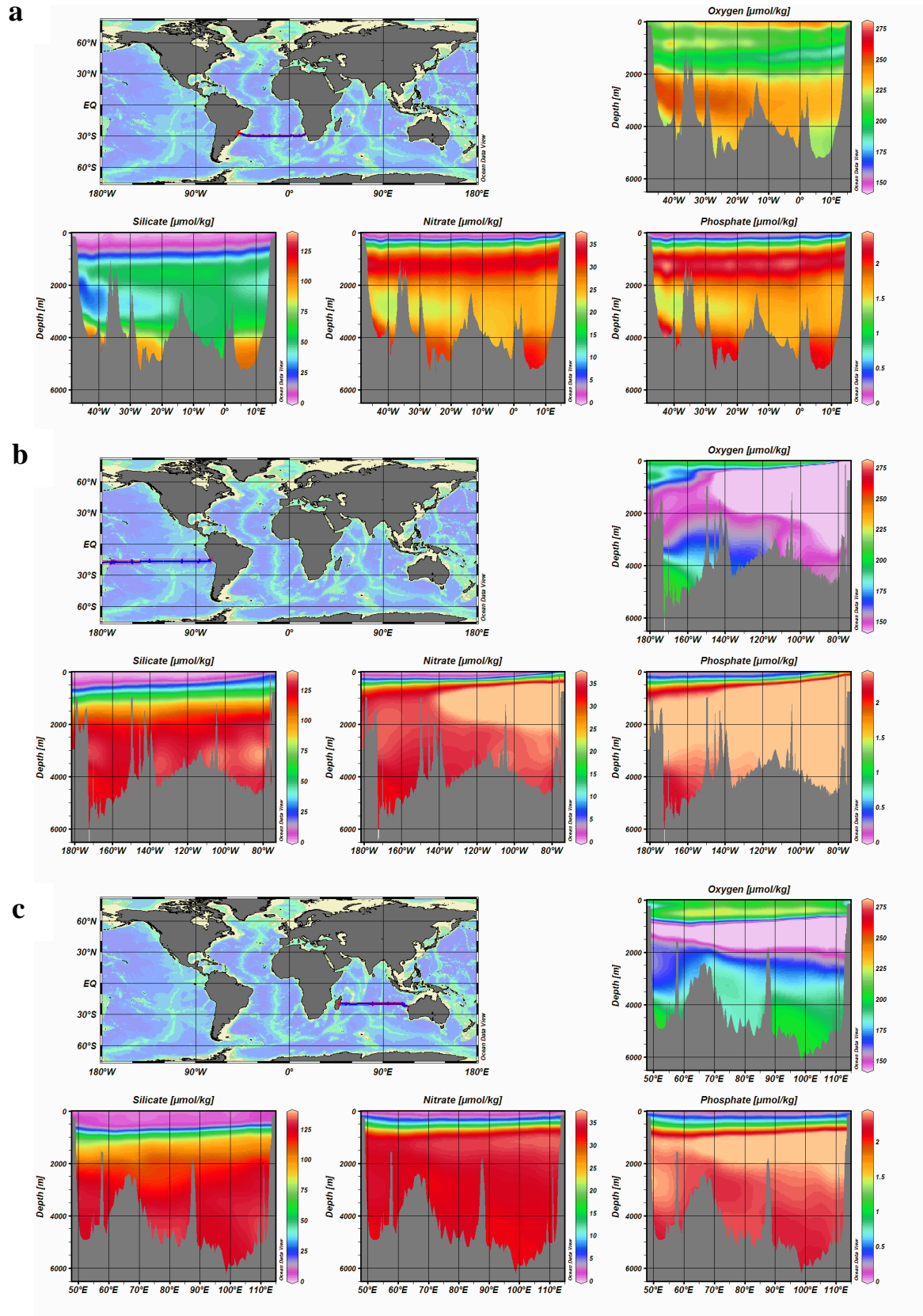


Figure I.3 : Sections de concentrations d'oxygène, silicate, nitrate et phosphate obtenues durant les campagnes WOCE A10 en Atlantique (janv. 1993) (a), P21 dans l'océan Pacifique (avr-juin 1994) (b) et I3 dans l'océan Indien (avr-juin 1995) (c). Chaque campagne concernée est représentée sur une carte globale des océans.

I. Introduction à la biogéochimie de l'océan ouvert et des écosystèmes profonds

reminéralisation des particules marines produites en surface qui chutent vers le fond.

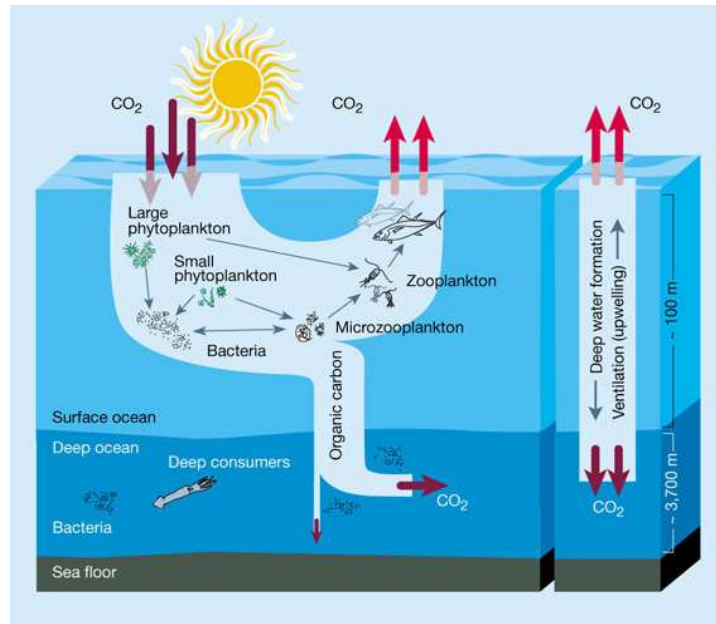


Figure I.4 : Cycle du carbone dans l'océan : les pompes biologique et physique (Chisholm, 2000).

Ainsi la teneur en silicate à 1000 m de profondeur est autour de 25 $\mu\text{mol/kg}$ dans l'Atlantique Sud pour arriver à 60 $\mu\text{mol/kg}$ dans l'Océan Indien et le Pacifique sud et autour de 150 $\mu\text{mol/kg}$ dans le Pacifique nord. La Figure I.3 illustre ces propos grâce à des sections (longitude / profondeur) de concentrations d'oxygène, silicate, nitrate et phosphate obtenues durant les campagnes WOCE.

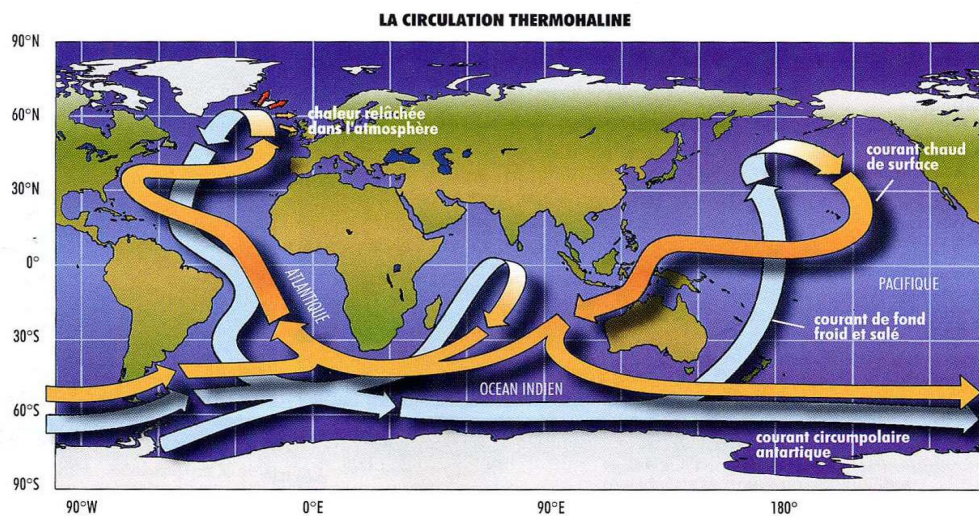


Figure I.5 : La circulation thermohaline : circulation à grande échelle de l'eau des océans engendrée par des écarts de température et de salinité (d'après Broecker, 1991).

Les sels nutritifs peuvent donc également être utilisés comme traceurs pour l'analyse des diverses masses d'eau. En effet, bien que ces derniers ne soient pas réellement conservatifs du fait de l'activité biologique dans la colonne d'eau, on peut considérer qu'une masse d'eau bien distincte possède des teneurs caractéristiques en sels nutritifs (voir *paragraphe I.1.2*).

I.1.2. Le rôle de l'océan dans le changement global du climat

a. Le cycle du carbone

Depuis des millions d'années le carbone est éliminé de l'atmosphère via les précipitations dans les roches et par enfouissement du carbone fixé par les plantes marines dans les sédiments marins. La consommation de carbone fossile renvoie le carbone capturé par les plantes durant l'histoire géologique de la Terre dans l'atmosphère (*Figure I.6*). De nouvelles mesures dans des carottes de glace en Antarctique ont montré que de telles concentrations en CO₂ et même en CH₄ n'ont pas été atteintes sur le système Terre depuis au moins 650 ka, soit six cycles interglaciaires (*Siegenthaler et al., 2005*).

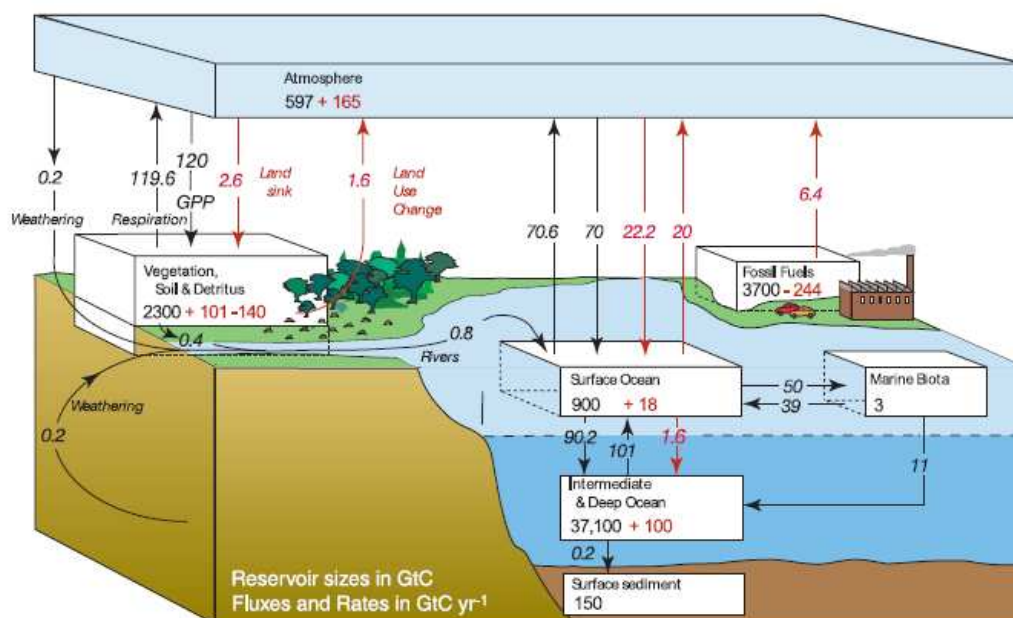


Figure I.6 : Cycle global du carbone pour les années 1990. Les flux annuels principaux sont présentés en GtC/an ; les flux naturels pré-industriels sont en noir et les flux anthropogéniques en rouge (*Denman et al., 2007*).

I. Introduction à la biogéochimie de l'océan ouvert et des écosystèmes profonds

Le dioxyde de carbone et le méthane jouent tous les deux un rôle important dans le cycle du carbone en participant aux échanges continus de grandes quantités de carbone dans l'océan, la biosphère terrestre et l'atmosphère. Un équilibre est établi entre les différents flux entre l'atmosphère et les réservoirs. Les concentrations atmosphériques du CO₂ et du CH₄ sont restées constantes pendant 10 000 ans avant 1750. Cet équilibre est actuellement rompu par les émissions massives de gaz à effet de serre (en grande partie CO₂ et CH₄). La *Figure I.6* donne les principaux flux annuels de carbone ainsi que l'influence de l'activité humaine sur ce cycle. De même le *Tableau I.1* présente le budget annuel du carbone ainsi que les augmentations de flux pour la période allant de 1980 à 2005. Dans la période de 2000 à 2005 l'augmentation en carbone dans l'atmosphère a été estimée à 4.1 Gt de carbone /an dans le dernier rapport de l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change).

Du fait de la propriété de gaz à effet de serre du CO₂ et du CH₄, cette augmentation des flux a des conséquences directes sur la température globale de la Terre.

Le CO₂ est continuellement échangé entre l'atmosphère et l'océan (*Figure I.4*). Or la solubilité des gaz dans l'eau est fortement liée à la température. En effet, plus un gaz est froid et plus il est soluble. Dans les zones océaniques où la température de l'océan de surface est froide, c'est-à-dire proche des pôles, le CO₂ est donc dissous dans l'océan (phénomène d'invasion) alors qu'il se produit un dégazage à l'équateur (phénomène d'évasion). Ce phénomène est appelé la « pompe thermodynamique ».

Tableau I.1 : Budget total du carbone (GtC/an) (TAR = valeurs données lors du 3^{ème} rapport (2001) de l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) et AR4 le 4^{ème} rapport produit en 2007)(Denman et al., 2007).

	1980s		1990s		2000–2005c
	TAR	TAR revised ^a	TAR	AR4	AR4
Atmospheric Increase ^b	3.3 ± 0.1	3.3 ± 0.1	3.2 ± 0.1	3.2 ± 0.1	4.1 ± 0.1
Emissions (fossil + cement) ^c	5.4 ± 0.3	5.4 ± 0.3	6.4 ± 0.4	6.4 ± 0.4	7.2 ± 0.3
Net ocean-to-atmosphere flux ^d	-1.9 ± 0.6	-1.8 ± 0.8	-1.7 ± 0.5	-2.2 ± 0.4	-2.2 ± 0.5
Net land-to-atmosphere flux ^e	-0.2 ± 0.7	-0.3 ± 0.9	-1.4 ± 0.7	-1.0 ± 0.6	-0.9 ± 0.6
<i>Partitioned as follows</i>					
Land use change flux	1.7 (0.6 to 2.5)	1.4 (0.4 to 2.3)	n.a.	1.6 (0.5 to 2.7)	n.a.
Residual terrestrial sink	-1.9 (-3.8 to -0.3)	-1.7 (-3.4 to 0.2)	n.a.	-2.6 (-4.3 to -0.9)	n.a.

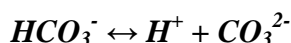
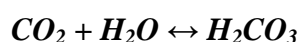
Ce mécanisme est fortement lié à la « pompe physique », qui par le biais de la circulation océanique, entraîne les eaux de surface chargées en gaz carbonique dissous vers des couches plus profondes où il se trouve isolé de l'atmosphère (*Figure I.4* et *Figure I.5*). Le CO₂ peut également être relargué lors de la remontée des eaux profondes due à l'action des vents (upwelling).

Le troisième phénomène d'absorption du carbone par les océans est « la pompe biologique », l'un des éléments clé du cycle du carbone océanique. Le carbone est converti en biomasse par les plantes lors de la *photosynthèse* (voir *paragraphe I.1.1*).

De manière générale les océans agissent en tant que puits de carbone (*Tableau I.1*). Environ 10 % du carbone absorbé par le *phytoplankton* est piégé au fond avec un temps de résidence important (500 à 1000 ans).

Dès son entrée dans l'océan le CO_2 réagit avec l'eau pour former des ions hydrogénocarbonates et carbonates du fait du pH de l'eau de mer (8.1) (*Réactions I.2*).

Réactions I.2



L'augmentation de la teneur en CO_2 dans l'eau a tendance à faire diminuer le pH et donc à diminuer l'effet tampon de l'eau de mer. Cette diminution de pH est clairement observée dans les séries temporelles de données acquises sur les mouillages déployés aux stations ESTOC, HOT et BATS (*Figure I.7*). Cette diminution du pH a également des conséquences sur la biodiversité du *plancton* défavorisant ainsi les espèces qui contiennent du calcaire dans leur squelette.

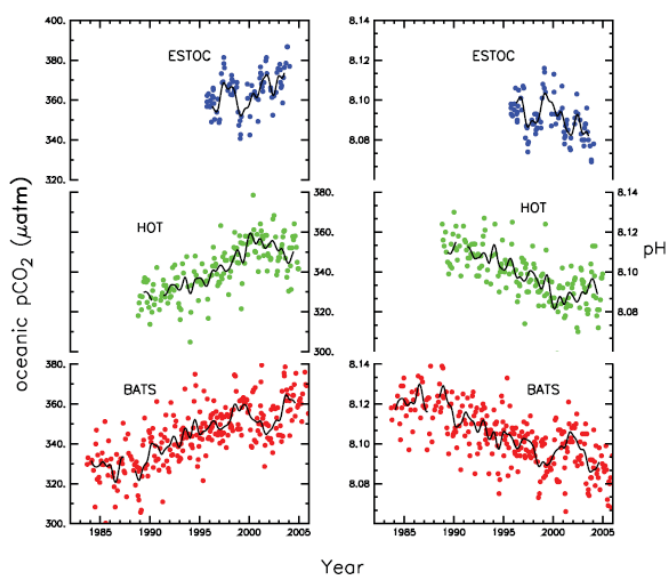


Figure I.7 : Variations de la pression partielle en CO_2 (pCO_2) et variations du pH dans l'océan de surface ces 20 dernières années. En bleu : séries temporelles de la station européenne (ESTOC, 29°N, 15°W) ; en vert : séries temporelles de la station de Hawaïi (HOT : 23°N, 158°W) ; en rouge : séries temporelles de la station des Bermudes (BATS : 31/32°N, 64°W)(Bindoff et al., 2007).

b. Le rôle de l'océan dans le climat

Les océans possèdent une influence très importante sur l'atmosphère et donc sur la Terre car ils sont les principaux réservoirs de chaleur, d'eau et de carbone accessibles. Si la température des plus basses couches de l'atmosphère sur l'océan est différente de celle de la surface de la mer, il se produit un important échange de chaleur et d'eau entre les deux, la température de l'atmosphère s'ajustant à celle de la mer du fait de sa faible capacité thermique.

Dans l'océan les couches de surface chaudes sont ainsi séparées des couches froides plus profondes par une *thermocline*. Le transfert de chaleur de l'atmosphère à l'océan dans les zones tropicales et subtropicales induit un transfert de chaleur de l'océan vers l'atmosphère dans les zones polaires et subpolaires. Les changements de température de l'atmosphère et de l'océan dus aux perturbations anthropiques (et à l'augmentation de CO₂) peuvent perturber ce phénomène et engendrer des changements climatiques régionaux très importants (comme par exemple la diminution ou la disparition de certains courants tels que le Gulf Stream jouant un rôle primordial sur le climat).

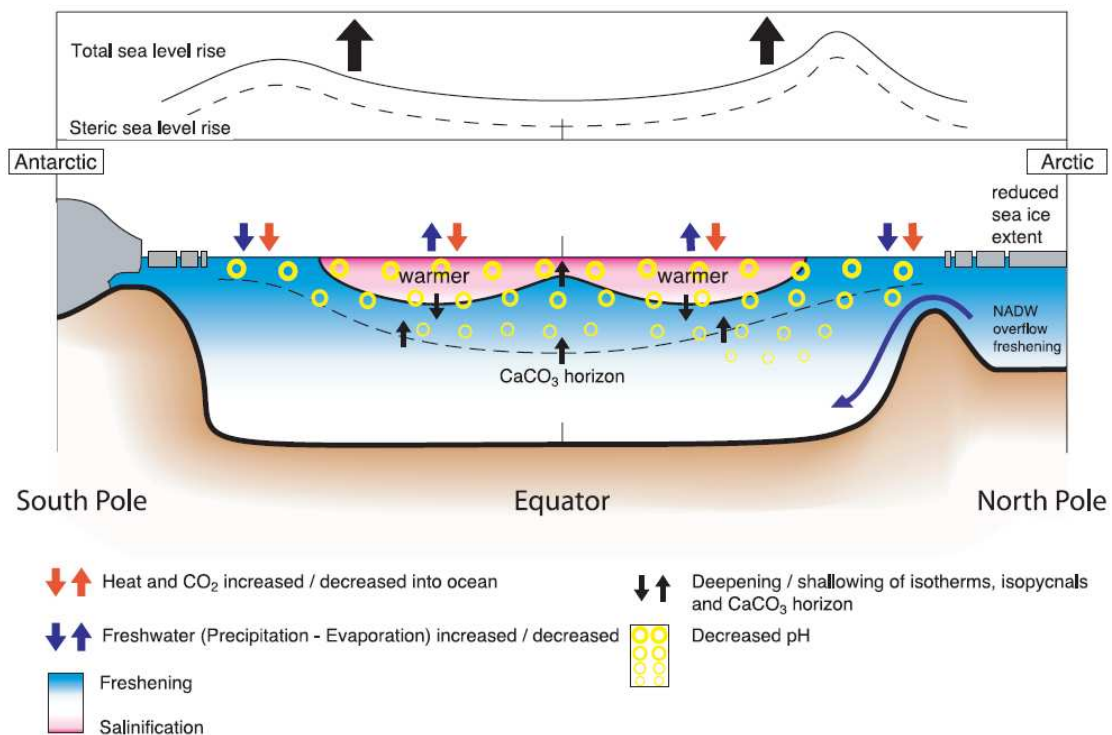


Figure 1.8 : Schéma des changements observés sur l'état de l'océan, incluant la température de l'océan, la salinité, le niveau de la mer, la glace de mer et les cycles biogéochimiques (Bindoff et al., 2007).

La *Figure 1.8* permet de schématiser les changements observés sur l'état de l'océan dus à l'augmentation de température et à la diminution du pH. On observe également l'augmentation du niveau de la mer due pour une partie à la fonte des glaces (de l'Arctique principalement) mais aussi à la dilatation de l'eau lors de son réchauffement.

Le mouvement des masses d'eau océaniques à l'échelle planétaire joue donc un grand rôle dans la régulation des flux de chaleur à la surface de la Terre, et par là même sur le climat. Une masse d'eau d'une origine donnée se caractérise par sa teneur en certains éléments que l'on appelle "traceurs".

Les sels nutritifs font partie de ces traceurs. Leur connaissance permet d'évaluer le mélange des masses d'eaux océaniques et de déterminer leur origine. Il est également possible, après déconvolution, d'obtenir une information sur l'activité biologique du milieu. Le suivi de ces traceurs dans le temps permet de déterminer si une masse d'eau a évolué (flux diminué ou augmenté...) et permet ainsi de déterminer une tendance liée au réchauffement climatique. Ces données introduites dans des modèles doivent ainsi contribuer à la prédiction de l'évolution climatique des années à venir.

L'acquisition de longues séries temporelles de données de concentrations en sels nutritifs nous permettrait non seulement d'obtenir des informations primordiales sur les courants et donc le changement climatique global mais également des informations primordiales pour le suivi du cycle du carbone dans l'océan.

1.1.3. La silice dans les océans

a. Le cycle de la silice dans l'océan

L'apport net en acide silicique dans l'océan global est de l'ordre de 6.1 ± 2.0 téramoles (10^{12} moles) de silicium par an (*Tréguer et al., 1995*). La plus grande contribution provient des rivières (environ 80 %), dont la concentration moyenne mondiale est d'environ $150 \mu\text{mol/l}$.

Ces apports sont contre balancés par la sédimentation de la silice biogène dans les sédiments marins (*Figure 1.9*). La majorité de l'accumulation de la silice biogène est attribuée à un dépôt d'opale dans les sédiments des eaux profondes de l'océan Austral. Une première estimation a quantifié cette accumulation à 4.1-4.8 téramoles par an (*Tréguer et al., 1995*). Toutefois selon *DeMaster (2002)* cette estimation semble surestimée de 35 % rabaisant cette valeur à 3.1 téramoles par an.

La production brute de silice biogène (la transformation du silicate dissous en matériel particulaire : squelette algal) dans les eaux de surface est estimée à 240 ± 40 téramoles de Si par an. Enfin dans l'océan global le temps de résidence est de l'ordre de 400 ans (*Tréguer et al., 1995*).

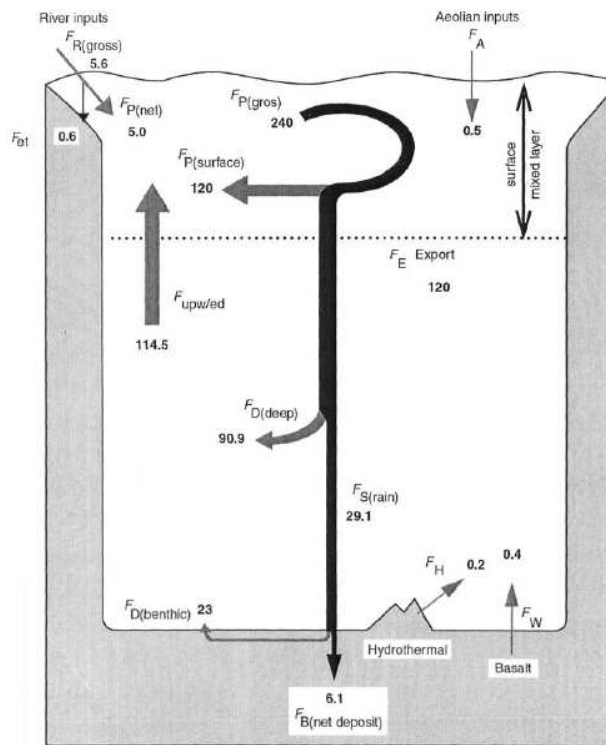


Figure 1.9 : Le cycle biogéochimique du silicium dans l'océan mondial : flux en teramoles de $\text{Si}\cdot\text{an}^{-1}$. Apports de silicium à l'océan : $F_R(\text{gross})$ = flux fluviaux bruts, $F_R(\text{net})$ = flux fluviaux nets, F_A = flux éoliens de silice dissoute, F_W = flux basaltique (lessivage des basaltes à froid), F_H = flux hydrothermaux, F_{et} = dépôt net de silice biogénique dans les sédiments. Flux biogènes : $F_P(\text{gross})$ = production brute de silice, $F_E\text{Export}$ = production exportée, $F_S(\text{rain})$ = pluie d'opale au sédiment, $F_B(\text{net deposits})$ = flux nets d'opale accumulée dans les sédiments. Recyclage : $F_D(\text{surface})$ = flux de silicium recyclé (par dissolution de la silice biogène) dans le réservoir de surface, $F_D(\text{deep})$ = flux de silicium recyclé dans le réservoir profond, $F_D(\text{benthic})$ = flux de silicium recyclé à l'interface eau-sédiment. $F_{\text{upw/ed}}$ = flux de silicium transféré du réservoir profond vers le réservoir de surface par résurgence ou diffusion turbulente (Tréguer et al., 1995).

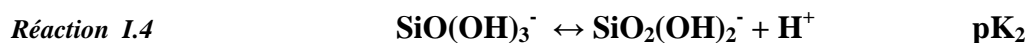
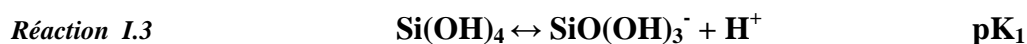
b. Le rôle de la silice dans le cycle du carbone

Les opérations menées dans le cadre du programme Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) ont révélé le rôle essentiel joué par les diatomées dans l'exportation de carbone organique vers l'océan profond et de façon ultime vers les sédiments, donc dans le contrôle de la pompe biologique de dioxyde de carbone. La particularité de ces algues unicellulaires au regard des autres espèces *autotrophes* est qu'elles ont besoin de silicium pour assurer la croissance de leur enveloppe siliceuse. La silice biogène amorphe (opale) est potentiellement un excellent traceur de la paléoproduktivité primaire car sa préservation dans les sédiments est environ dix fois plus élevée que celle du carbone organique. Aussi, pour mieux comprendre le cycle du carbone dans l'océan, est-il particulièrement utile de bien décrire et de modéliser le cycle biogéochimique du silicium (Tréguer, 2002). La quantité totale d'acide silicique dans l'océan mondial est

proche de 10^{17} moles de Si, et la concentration dans les océans est en moyenne de $70 \mu\text{mol/kg}$. Comme tous les traceurs, sa distribution est marquée par des différences régionales. Dans les eaux de surface des gyres subtropicaux les teneurs sont généralement inférieures à $2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ alors que dans les eaux de surface Antarctique les concentrations sont entre 80 et $100 \mu\text{mol kg}^{-1}$ durant l'hiver. Les eaux profondes sont généralement riches en silicate avec des concentrations variant de 10 à $40 \mu\text{mol kg}^{-1}$ dans l'Atlantique Nord jusqu'à 100 à $160 \mu\text{mol kg}^{-1}$ dans les eaux profondes Antarctiques et 140 à $180 \mu\text{mol kg}^{-1}$ dans le Pacifique Nord (*Tréguer et al.*, 1995).

c. La chimie de la silice

Le terme silicate est employé dans cette étude pour désigner les formes dissoutes de l'ion orthosilicate SiO_4^{4-} . La forme majoritaire dans l'eau de mer étant l'acide orthosilicique, Si(OH)_4 , le silicate dissous est fréquemment exprimé sous cette forme.



C'est un diacide très faible. Pour le milieu eau de mer, $\text{pK}_1=9.5$ et $\text{pK}_2= 12.6$. A pH 8.1 la forme neutre Si(OH)_4 représente 96.2% du silicium et SiO(OH)_3^- 3.8% .

I.2. Les milieux réducteurs dans l'océan et leurs écosystèmes associés

Le domaine abyssal s'étend du talus continental jusqu'aux failles océaniques les plus profondes. C'est le plus grand écosystème de la planète mais c'est aussi le plus mal connu car il est difficile d'y accéder. Il a longtemps été considéré comme un environnement presque désertique de très faible productivité, alimenté par de faibles apports de matière organique provenant de la surface. Ce n'est qu'en 1976 que le premier écosystème associé à la circulation hydrothermale dans les zones d'*accrétion* de la croûte océanique a été découvert par 2500 m de profondeur sur la dorsale des Galápagos (Lonsdale, 1977). Des communautés dominées par des invertébrés de grande taille dont la biomasse est exceptionnelle pour le monde marin ont été décrites au voisinage de sorties de fluides de température variable enrichis en composés réduits potentiellement toxiques (sulfures, métaux...). Quelques années plus tard, des écosystèmes similaires ont été découverts au niveau de 'sources froides' sur les marges continentales dont le mode de formation est lié à la compression de sédiments riches en matière organique fossile et l'expulsion de fluides chargés en méthane (Paull *et al.*, 1984). La base de la chaîne alimentaire dans ces environnements repose sur une production primaire chimiosynthétique autochtone réalisée par des bactéries *autotrophes* capables d'exploiter l'énergie chimique libérée par l'oxydation des composés réduits des fluides pour assurer la fixation du carbone.

Plusieurs types d'écosystèmes sont présents dans les milieux profonds, sur les plaines abyssales, en association avec les sources hydrothermales sur les dorsales et les bassins arrière-arc, ou associés à des émissions de fluides riches en méthane ou en hydrocarbures sur les marges continentales. Enfin d'autres écosystèmes chimiosynthétiques peuvent se développer autour de cadavres de grands mammifères marins ou autour de bois coulés.

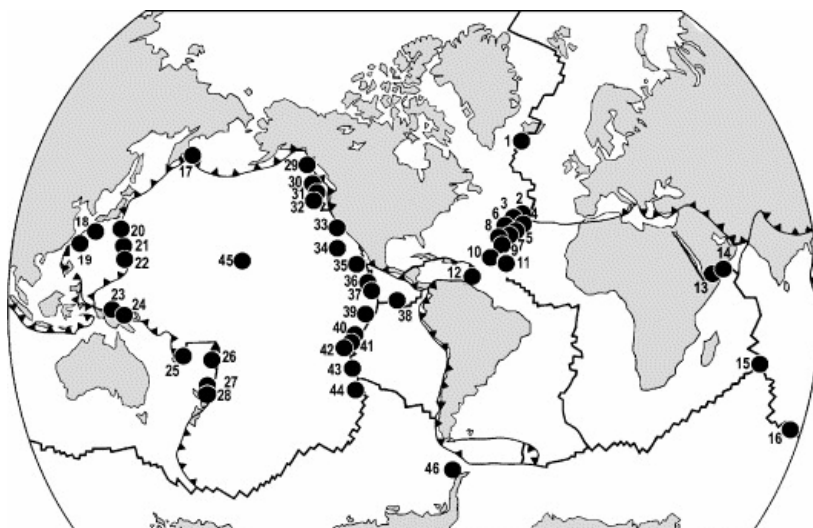
I.2.1. Les sources hydrothermales

a. Origine

Le phénomène hydrothermal sur les dorsales océaniques découle indirectement de la dérive des continents. La croûte océanique est en expansion constante au niveau des zones d'*accrétion* (à l'axe des dorsales océaniques, là où les plaques se séparent), et disparaît sous les plaques continentales, dans les zones de *subduction*. La circulation hydrothermale prend naissance dans le réseau de fissures et de crevasses qui se développe au cours du refroidissement du magma. L'eau de mer, dense et froide, pénètre dans ce réseau et réagit avec la roche chaude dans la « zone de réaction », à des températures supérieures à 350°C. Le fluide transformé et moins dense remonte vers la

surface et jaillit à l'axe de la dorsale sous la forme de « fumeurs noirs » ou d'émissions plus diffuses sur le plancher basaltique.

Les sites hydrothermaux sont répartis principalement autour des grandes dorsales : au niveau de la dorsale médio Atlantique (Mid- Atlantic Ridge : MAR), au nord et au sud de la dorsale Est Pacifique, les bassins arrière-arc du Pacifique Sud-Ouest, ainsi que la dorsale de l'Océan indien. La *Figure I.10* présente les positions géographiques des zones hydrothermales connues à ce jour pour des profondeurs supérieures à 200 m. Depuis la découverte des sources hydrothermales profondes, de nombreuses études ont été menées sur ces écosystèmes profonds (*Tarasov et al., 2005*). Les sources hydrothermales sont présentes dans une très grande gamme de profondeurs allant jusqu'à 4000 m (*Beltenev et al., 2003*).



*Figure I.10 : Positions géographiques des zones hydrothermales connues (à des profondeurs >200 m) présentant une faune associée : 1 — Steinaholl, 2 — Menez Gwen, 3 — Lucky Strike, 4 — Mount Saldanha, 5 — Rainbow, 6 — Lost City, 7 — Broken Spur, 8 — TAG, 9 — Snake Pit, 10 — Logatchev, 11 — Ashadze, 12 — Kick'em Jenny Volcano, Grenada, 13 — Gulf of Aden, 14 — Tadjoura Rift, 15 — Rodryges Triple Junction (Kairei and Edmond Fields), 16 — Amsterdam — St. Paul Plateau, 17 — Piip's Volcano, 18 — Okinawa trough (Fields Minami-Ensei Knoll, Iheya Ridge, Izena Calderon, Hatoma Knoll), 19 — Daiyon Knoll, 20 — Ogasawara North (Fields Myojin Knoll, Sumisi Caldera, Seamounts Suiyo, Moknyo and Kaikata), 21 — Ogasawara South (Nikko Seamount), 22 — Mariana Trough, North and South (Fields Daini Kasuga Seamount, Central Mariana Trough, South Mariana Ridge), 23 — Manus Basin, 24 — Edison Seamount, 25 — North Fiji Basin, 26 — Lau Basin, 27–28 — Kermadec Ridge (Fields Rumble III and Rumble V, Brothers Caldera and Macauley Cone), 29 — Explorer Ridge, 30 — Juan de Fuca, 31–32 — Gorda Ridge, 33 — Guaymas Basin, 34 — EPR 21°N, 35 — EPR 13°N, 36 — EPR 11°N, 37 — EPR 9°N, 38 — Galapagos Rift, 39 — EPR 7°S, 40 — EPR 17°, 40 — 21°S, 42 — EPR 23°S (and Pito Seamount, Easter Microplate), 43 — EPR 27–32°S, 44 — Pacific-Antarctic Ridge 37°S, 45 — Loihi Seamount, 46 — Hook Ridge, Bransfield Strait. (*Tarasov et al., 2005*).*

b. Les paramètres physico-chimiques des fluides hydrothermaux

Les fluides émis sont généralement plus chauds que l'eau de mer (pouvant atteindre jusqu'à 400°C), anoxiques et acides (pH ~6-3), leur composition en ions majeurs, gaz

dissous et métaux est variable en fonction des phénomènes de séparation de phase et des roches dans lesquelles ils se forment. Les émissions hydrothermales sur le plancher océanique peuvent être distinguées selon trois régimes de température (Tarasov *et al.*, 2005) :

- 1) basse température : jusqu’à 30 °C,
- 2) température moyenne : de 30°C à 200°C,
- 3) haute température de 200°C à 400°C et plus.

Les fluides dont les concentrations en sulfure et métaux sont suffisamment fortes conduisent à la précipitation de sulfures polymétalliques qui forment les « fumeurs hydrothermaux ». Ceux qui se mélangent avec l'eau de mer lors de leur remontée précipitent partiellement dans le réseau de fissures et s'en échappent lentement à des températures plus faibles (Figure I.11).

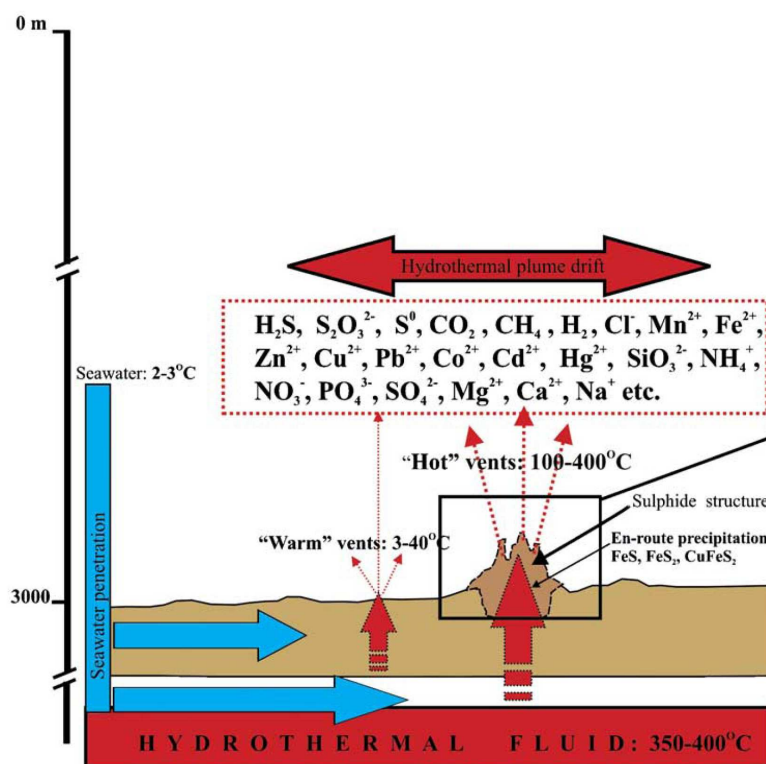


Figure I.11 : Processus chimiques majeurs caractérisant l’environnement hydrothermal profond (Tarasov *et al.*, 2005).

Les fluides sont enrichis en H_2S , CH_4 , CO_2 , ^3He , H_2 , Li , W , Mn , Fe , Ba , Cu , Zn , Pb , Cd , As et Si et de nombreux autres éléments par rapport à l’eau de mer. La Figure I.11 illustre les processus chimiques associés aux émissions (précipitation de FeS , FeS_2) tout en schématisant les arrivées de fluides (chauds ou tièdes). Le Tableau I.2 indique la

I.2. Les milieux réducteurs dans l'océan et leurs écosystèmes respectifs

composition chimique typique des fumeurs noirs. Il a été montré que les fluides pauvres en chlorure étaient plus enrichis en hydrogène et méthane qu'en sulfure et métaux alors que les fluides riches en Cl^- présentent de fortes concentrations en métaux. Cette variabilité est le résultat de phénomènes de séparation de phase dans les profondeurs de la croûte océanique. Les sources hydrothermales traversant une épaisse couche de sédiments (telles que les sources du Bassin de Guyamas) présentent de fortes concentrations en ammonium (10-16 mM) (Tarasov *et al.*, 2005).

Le pH est également un paramètre qui varie fortement d'un site hydrothermal à l'autre. En effet, les fluides à la sortie des cheminées peuvent être très acides dans certains sites (pH autour de 2.5 au site T.A.G. : Trans Atlantic Geotraverse) ou seulement légèrement acide (pH autour de 6). Le cas unique de fluides très alcalins au pH allant jusqu'à 9.8 a été reporté pour le site récemment découvert de Lost City (Kelley *et al.*, 2001).

Tableau I.2 : Composition chimique typique des fumeurs noirs (Charlou *et al.*, 2002; Tarasov *et al.*, 2005).

T °C	2-400	pH	2.5-9.8
H₂S	0.01-25 mM kg ⁻¹	Ba	10-40 μM kg ⁻¹
H₂	0.003-13 mM kg ⁻¹	Cs	100-200 nM kg ⁻¹
CH₄	0.001-4 mM kg ⁻¹	Li	245-1320 μM kg ⁻¹
Mn	360-1140 μM kg ⁻¹	Rb	10-30 μM kg ⁻¹
Fe	0-25 mM kg ⁻¹	CO₂	2-28 mM kg ⁻¹
Be	10-40 nM kg ⁻¹	Ca	1-66 mM kg ⁻¹
Zn	40-100 μM kg ⁻¹	Sr	90 μM kg ⁻¹
Cu	10-40 μM kg ⁻¹	B	450-560 μM kg ⁻¹
Ag	25-40 nM kg ⁻¹	As	30-450 nM kg ⁻¹
Pb	10-360 nM kg ⁻¹	Se	1-75 nM kg ⁻¹
Co	20-220 nM kg ⁻¹	P	0.5 μM kg ⁻¹
Si	15-20 mM kg ⁻¹	Mg	0-55 mM kg ⁻¹
Al	5-20 μM kg ⁻¹	SO₄	0-40 mM kg ⁻¹
Na	10-510 mM kg ⁻¹	Cl	10-750 mM kg ⁻¹
NO₃	0-55 μM kg ⁻¹		

I. Introduction à la biogéochimie de l'océan ouvert et des écosystèmes profonds

La composition de ces fluides dépend de la nature des roches sous-jacentes et de l'influence exercée par la pression et la température au travers des phénomènes de séparation de phase au niveau des fluides. Elle varie d'un site à l'autre, mais aussi, dans l'espace et dans le temps, au sein d'un même site (*Johnson et al., 1986b*).

c. Le fonctionnement des écosystèmes et la chimiosynthèse

Les communautés animales et microbiennes associées basées sur la *chimiosynthèse* sont localisées à l'interface fluide - eau de mer. La productivité de ces écosystèmes dépend principalement d'une production primaire microbienne locale. Les microorganismes se développent en utilisant l'énergie chimique pour synthétiser de la matière organique à partir d'eau et de dioxyde de carbone dissous selon un processus appelé *chimiosynthèse*. Les bactéries chimiotrophes sont les organismes qui tirent leur énergie de l'oxydation de composés minéraux réduits.

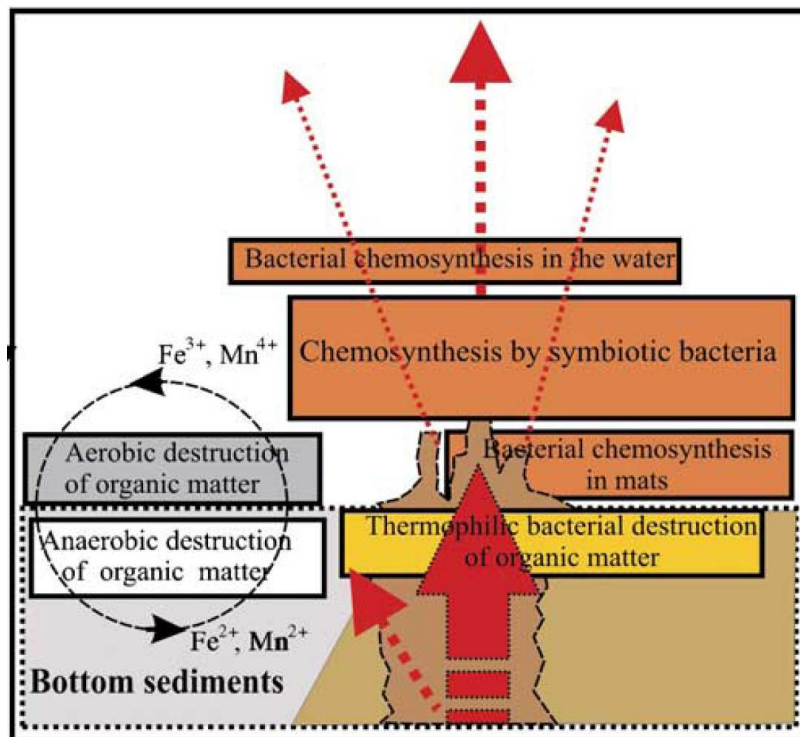


Figure I.12 : Processus biogéochimiques et biologiques majeurs caractérisant l'environnement hydrothermal profond (*Tarasov et al., 2005*).

Les processus biogéochimiques et biologiques majeurs caractérisant l'environnement hydrothermal profond sont illustrés par la *Figure I.12*. Les bactéries et *Archaea* thermophiles et hyperthermophiles qui se développent dans les cheminées, la

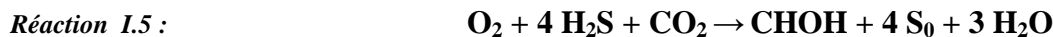
I.2. Les milieux réducteurs dans l'océan et leurs écosystèmes respectifs

chimiosynthèse autotrophe dans les tapis bactériens, les symbioses entre bactéries et invertébrés ainsi que la dégradation aérobie et anaérobie de la matière organique sous-tendent la biogéochimie de ces milieux.

Les réactions de *chimiosynthèse* nécessitent un donneur et un accepteur d'électrons. Les donneurs d'électrons inorganiques utilisés peuvent être l'hydrogène, les composés soufrés (sulfure, thiosulfate, sulfite, soufre), l'ammoniaque, le nitrite, le fer ferreux et le manganèse. Les accepteurs d'électrons peuvent être l'oxygène, le nitrate, le sulfate ou même le CO₂ dans le cas de la méthanogénèse. Les microorganismes qui oxydent les composés soufrés en soufre élémentaire (*Réaction I.5*) ou en sulfate (*Réaction I.6*) (*Jannasch, 1997*) sont les plus couramment décrits en milieu hydrothermal. Le *Tableau I.3* présente les différentes réactions impliquant le soufre, utilisées par les microorganismes pour la production d'énergie.

Tableau I.3 : Métabolisme et réactions redox utilisés par les microorganismes chimiosynthétiques en environnement hydrothermal impliquant l'utilisation du soufre (Fisher et al., 2007).

Métabolismes	Donneur d'e ⁻	Accepteur d'e ⁻	Réaction
Méthanotrophie/ réduction du sulfate	CH ₄	SO ₄ ²⁻	CH ₄ + SO ₄ ²⁻ ↔ HCO ₃ ⁻ + HS ⁻ + H ₂ O
Oxydation de H ₂ / réduction du sulfate	H ₂	SO ₄ ²⁻	H ₂ + ¼ SO ₄ ²⁻ + ½ H ⁺ ↔ ¼ H ₂ S + H ₂ O
Oxydation de H ₂ / réduction du soufre	H ₂	S ₀	H ₂ + S ₀ ↔ H ₂ S
Oxydation du sulfure d'hydrogène	H ₂ S	O ₂	H ₂ S + 2 O ₂ ↔ SO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺
Oxydation du soufre	S ₀	O ₂	S ₀ + H ₂ O + 3/2 O ₂ ↔ SO ₄ ²⁻ + 2 H ⁺
Oxydation du thiosulfate	S ₂ O ₃ ²⁻	O ₂	S ₂ O ₃ ²⁻ + 2OH ⁻ + 2O ₂ ↔ 2SO ₄ ²⁻ + H ₂ O
Oxydation du thiosulfate / dénitrification	S ₂ O ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻ + 8/5 NO ₃ ⁻ + ½ H ₂ O ↔ 2SO ₄ ²⁻ + 4/5 N ₂ + 2/5 H ⁺
Oxydation du soufre / dénitrification	S ₀	NO ₃ ⁻	S ₀ + 6/5 NO ₃ ⁻ + 2/5 H ₂ O ↔ SO ₄ ²⁻ + 3/5 N ₂ + 4/5 H ⁺
Oxydation du sulfure d'hydrogène / dénitrification	H ₂ S	NO ₃ ⁻	H ₂ S + 8/5 NO ₃ ⁻ + ↔ SO ₄ ²⁻ + 4/5 N ₂ + 4/5 H ₂ O + 2/5 H ⁺



Dans ce cas, l'oxygène utilisé (accepteur d'électron) est celui présent dans l'eau de mer. Il est d'origine photosynthétique alors que les composés du soufre réduit (donneurs d'électrons) sont d'origine hydrothermale.

Des réactions d'oxydation en milieu anoxique peuvent également exister en utilisant le CO_2 comme accepteur d'électron et l'hydrogène comme donneur d'électron selon la Réaction I.7 :



Dans ce cas la synthèse organique est complètement indépendante de l'énergie solaire puisque le CO_2 et l'hydrogène sont d'origine hydrothermale.

d. Caractéristiques des environnements hydrothermaux

Le biotope hydrothermal s'étend sur toute la zone de l'interface de mélange où la température reste inférieure à 120 °C (la plus haute température ayant permis la culture d'une *Archaea* hyperthermophile). Les organismes se distribuent dans ce gradient thermique selon leur tolérance à la température. Une partie importante du mélange et du refroidissement du fluide qui en découle se produit dans un réseau de conduits ou de réservoirs en sub-surface donnant naissance à de nombreuses cheminées ou événements tièdes. En surface, le mélange entre le fluide et l'eau de mer froide génère de fortes turbulences. Les fortes variations de la température et de la composition chimique observées dans l'environnement des communautés animales s'accompagnent de l'existence de composés réduits (sulfure) (*Johnson et al., 1988, Childress et Fisher, 1992*). Le *Tableau I.4* rappelle les concentrations en sulfure rencontrées dans les environnements tièdes et chauds de la faune associée aux sources hydrothermales profondes.

I.2. Les milieux réducteurs dans l'océan et leurs écosystèmes respectifs

Tableau I.4 : Valeurs maximales des concentrations en sulfure total rencontrées dans les environnements hydrothermaux en fonction de la température ; EPR = East Pacific Ridge; JdFR= Juan de Fuca Ridge; MAR = Mid Atlantic Ridge, * = valeurs moyennées

Dorsale/ Champ hydrothermal/Site	Température	[H ₂ S] _t max (μmol/l)	Références
Galapagos/Rose Garden	3-14	330	(Johnson et al., 1988)
EPR/13°N/Genesis	19	86	(Childress et al., 1993)
EPR/13°N/Genesis	7-90	300	(Sarradin et al., 1998)
	3-14	12	
EPR/13°N/Genesis	3-30	1520	(Le Bris et al., 2003)
	2-8	31	
EPR/13°N/Elsa	5-23	563	(Le Bris et al., 2003)
EPR/13°N/Genesis PP12	4-78	860	(Alain et al., 2004)
EPR/13°N/ElsaHOT3	2-70	775	(Alain et al., 2004)
EPR/13°N/ElsaPh01	3-124	142	(Alain et al., 2004)
EPR/13°N/ActinorPh07	3-94	985	(Alain et al., 2004)
EPR/9°50 N	20-250	350	(Luther et al., 2001a)
EPR/9°50 N	<54	283	(Le Bris et al., 2006)
EPR/9°50 N		916	(Le Bris et Gaill, 2007)
JdFR/Endeavour segment/Palm Spring	2-20	240	(Martineu et al., 1997)
JdFR/Endeavour segment/Easter Island	14	63	(Martineu et al., 1997)
JdFR/Endeavour segment/S&M	9-44	>80	(Martineu et al., 1997)
JdFR/Endeavour segment/S&M	5-15	50	(Sarrazin et al., 1999)
	12-25	100	
JdFR/Endeavour segment/Fountain	5-10	50	(Sarrazin et al., 1999)
	5-10	23	
MAR/Rainbow/PP29	47*	13*	(Desbruyeres et al., 2001)
MAR/Lucky Strike/ Eiffel Tower	29*	19*	(Desbruyeres et al., 2001)
MAR/Lucky Strike/ Bairro Alto	9*	20*	(Desbruyeres et al., 2001)
MAR/Lucky Strike/Elisabeth PP24	25	50	(Le Bris et al., 2000)
MAR/Menez Gwen	10*	0.7*	(Desbruyeres et al., 2001)
MAR/Lost City	40-75	64	(Kelley et al., 2001)

L'étude de la chimie du soufre est donc primordiale pour une meilleure compréhension du fonctionnement de ces écosystèmes.

I. Introduction à la biogéochimie de l’océan ouvert et des écosystèmes profonds

On observe une distribution des différentes espèces autour des cheminées. Dans un site hydrothermal les organismes se distribueraient en fonction de leur capacité à tolérer d’une part les élévations de température et d’autre part les concentrations de sulfure potentiellement toxiques.

Les annélides du genre *Alvinella* constituent un modèle d’étude privilégié. Colonisant les parois de fumeurs actifs (*Figure I.13*), ces animaux sont exposés à des conditions thermiques et chimiques extrêmes (*Le Bris et Gaill, 2007*). La *Figure I.14* illustre les températures des différents microhabitats associés aux colonies d’*Alvinella pompejana*.

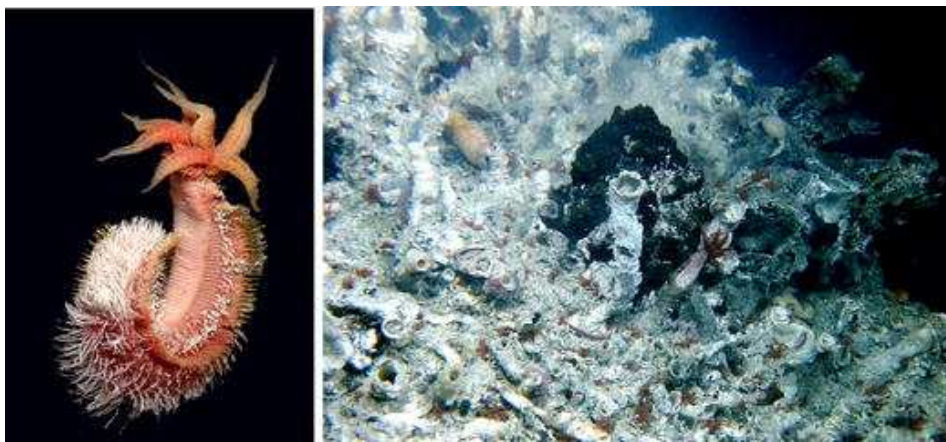


Figure I.13 : Alvinella pompejana : l’animal en dehors de son tube montrant les bactéries filamenteuses blanches le recouvrant (à gauche) ; à droite : tubes habités par le ver couvrant la paroi d’une cheminée (Elsa, EPR 13°N) (Le Bris et Gaill, 2007).

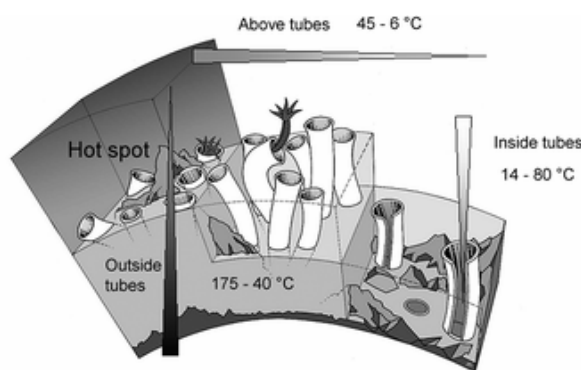


Figure I.14 : Gammes de température reportées pour les différents microhabitats associés aux colonies d’Alvinella pompejana (Le Bris et Gaill, 2007)

Des teneurs en sulfure très variables, atteignant facilement plusieurs centaines de micromolaire ont également été mesurées dans l’environnement d’*Alvinella pompejana*

(Tableau I.4). Néanmoins, Luther et al. (2001a) ont suggéré que les sulfures pouvaient être naturellement détoxifiés dans le milieu de *A. pompejana*. Une étude voltammétrique de la spéciation des sulfures dans une colonie de ces organismes a montré que les formes libres du sulfure étaient indétectables alors que les complexes de sulfure de fer étaient dominants (Luther et al., 2001a). Ces résultats obtenus pour un site où le rapport fer-sulfure dans le fluide est élevé ne sont cependant pas extrapolables aux environnements appauvris en fer (Le Bris et al., 2003). La caractérisation de la spéciation chimique du soufre –II *in situ* à l'échelle des systèmes biologiques apparaît indispensable à l'étude des interactions entre organismes et des conditions physico-chimiques de ces environnements. Les travaux de Luther et de ses collaborateurs ont d'ailleurs suggéré un rôle prédominant de la spéciation des sulfures sur la distribution des espèces dans les différents habitats. En comparaison, les concentrations en sulfure sont plus faibles autour des vers géants *Riftia pachyptila* et sont totalement sous forme libre H_2S ou HS^- (Figure I.15), permettant leur assimilation biologique par l'hôte qui alimente ainsi ses bactéries internes.

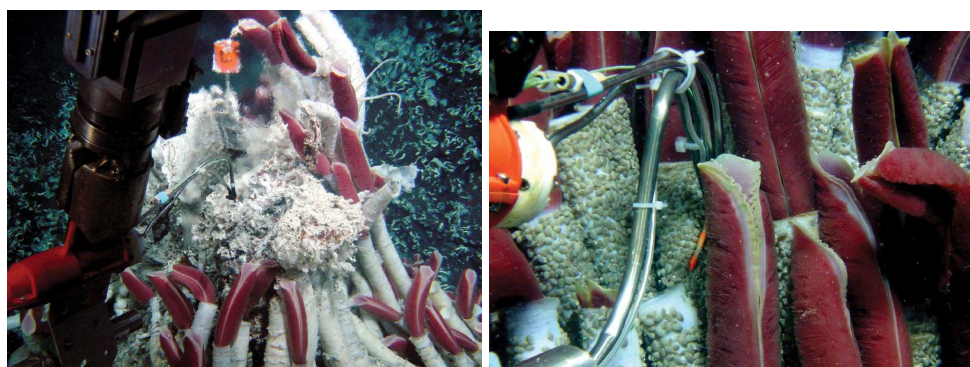


Figure I.15 : Mesure de température, de pH par potentiométrie et de sulfure total par analyse colorimétrique *in situ* dans l'environnement d'*Alvinella pompejana* (gauche) et de *Riftia pachyptila* (droite) (Le Bris, 2007).

e. Conclusion

Pour mieux décrire la biogéochimie de ces environnements extrêmes et caractériser les interactions entre processus biologiques et biogéochimiques, des mesures *in situ* à l'échelle des organismes (forte résolution spatiale), à intervalles suffisamment rapprochés pour pouvoir prendre en compte les fluctuations importantes du milieu (forte résolution temporelle) sont essentielles. Divers capteurs et analyseurs permettant de réaliser ces mesures ont été développés et sont utilisés pour des séries de mesures à court terme (quelques heures). Ces mesures ont permis de mettre en évidence un certain nombre de principes fondamentaux du fonctionnement de ces écosystèmes, mais il reste

nécessaire de tester leur validité sur des durées plus représentatives de la variabilité naturelle de ces environnements naturels instables et de leur évolution biologique. Rares sont les instruments dédiés aux milieux hydrothermaux profonds qui permettent des mesures autonomes de plusieurs semaines à plusieurs mois. Concernant les capteurs électrochimiques, des premiers essais de quelques jours à quelques semaines ont été réalisés à ce jour mais aucune mesure n'a été validée sur le long terme (voir *Chapitre III*).

1.2.2. Les sources froides des marges continentales

a. Origine

Les premières sources froides (appelées aussi cold seeps) furent découvertes dans le Golfe du Mexique au début des années 1980 (*Paull et al., 1984*). Elles sont également à ce jour les mieux étudiées. On en connaît maintenant plus d'une trentaine habitées par des communautés d'organismes denses (*Sibuet et Olu, 1998; Tyler et al., 2003; Olu-Le Roy et al., 2004*). Dans ces environnements, des fluides réduits à basse température, riches en méthane sont émis à travers le sédiment. Les flux sont généralement faibles. Les conditions dans les sédiments sont souvent anoxiques du fait de la consommation de l'oxygène via l'oxydation du sulfure et du méthane.

Les sources de fluides froids (température proche de celle de l'eau de mer) riches en méthane sont présentes sur les marges continentales actives (zones de *subduction*) et sur les marges passives, dans des contextes géologiques favorisant l'expulsion sous pression de fluides interstitiels enrichis en méthane (souvent en relation avec la formation d'*hydrates de méthane* ou la présence d'hydrocarbures lourds). Elles sont liées à l'accumulation de matière organique dans les sédiments. La *Figure 1.16* montre la répartition des marges actives et passives dans les océans.

I.2. Les milieux réducteurs dans l'océan et leurs écosystèmes respectifs

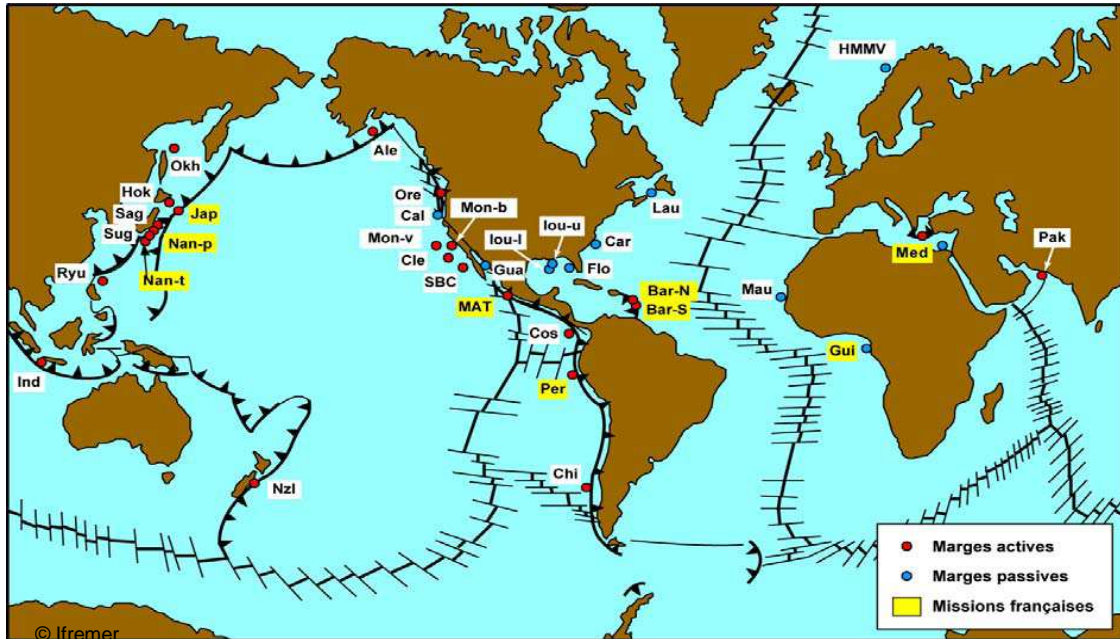


Figure I.16 : Carte de localisation des sites de fluides froids dans le monde sur laquelle figurent également les limites des plaques tectoniques (les flèches indiquent les zones de subduction). D'après Sibuet et Olu 1998 © Ifremer.

Sur les marges passives, l'expulsion de fluides riches en méthane est souvent associée à la présence d'hydrocarbures et/ou d'hydrates de gaz.

Sur les marges actives caractérisées par la *subduction* d'une plaque océanique sous une plaque continentale, une partie des sédiments océaniques peut être accrétée pendant la *subduction* et former un prisme d'accrétion tectonique (Figure I.17).

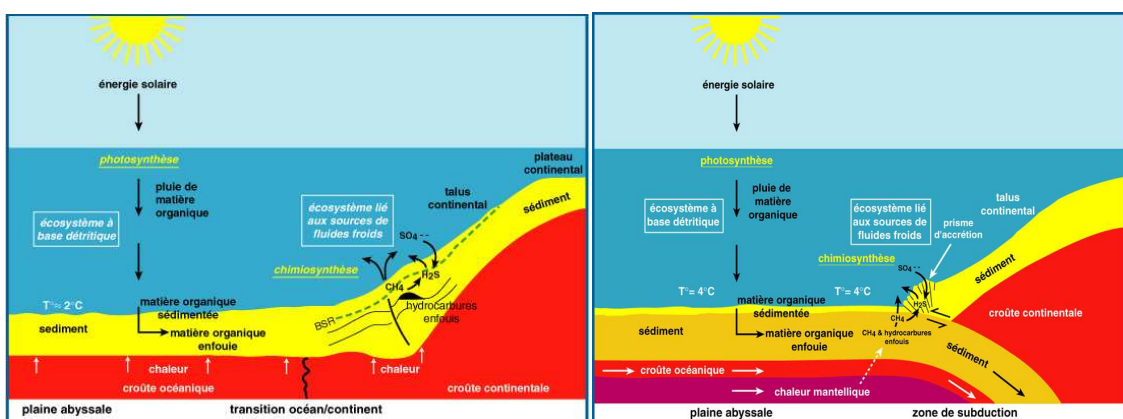


Figure I.17 : Schéma du fonctionnement d'un site de fluides froids en contexte de marge passive (gauche) et active (droite) © Ifremer.

I.2. Les milieux réducteurs dans l'océan et leurs écosystèmes respectifs

présent mais peu de données sont disponibles. La température est en général inférieure à 20 °C mais peut atteindre plus de 40°C plus en profondeur dans les sédiments.

Tableau I.5 : Principales valeurs des concentrations maximales en sulfure d'hydrogène total rencontrées dans les environnements des sources froides.

Lieu	[H ₂ S] _t mmol/l	Références
Baie de Monterey	20	(Barry et al., 1997)
Baie de Monterey (au dessus des sédiments)	93 10 ⁻³	(Johnson et Coletti, 2002)
Hakon Mosby Mud Volcano	6	(De Beer et al., 2006)
Golfe du Mexique	21	(Aharon et Fu, 2003)
Golfe du Mexique	12.7	(Arvidson et al., 2004)
Golfe du Mexique	8	(Joye et al., 2004)
Golfe du Mexique (au dessus des sédiments)	3.5 10 ⁻³	(Cordes et al., 2006)
Bassin Argentin	3	(Hensen et al., 2003)
Hydrate Ridge	20	(Boetius et Suess, 2004)
Hydrate Ridge	26	(Sahling et al., 2002)

c. Conclusion

Comme pour les environnements hydrothermaux, les processus biogéochimiques intervenant dans les écosystèmes des sources froides, et notamment le piègeage du méthane au niveau du plancher océanique, sont encore mal connus. Pour étudier ces processus ainsi que les interactions entre la biologie et la biogéochimie, il est primordial d'acquérir des données *in situ* à forte résolution spatiale (pour ne pas perturber l'environnement dans les sédiments par exemple) et surtout à long terme. A ce jour aucune mesure *in situ* autonome sur le long terme n'a permis de décrire ces écosystèmes (voir *Chapitre III*).

I.2.3. La chimie du soufre réduit dans l'eau de mer

L'évolution du cycle biogéochimique global du soufre est un aspect majeur dans la compréhension et l'étude de l'évolution de la Terre car il est intimement lié aux cycles de plusieurs éléments clés tels que l'oxygène, le fer et le carbone, éléments indispensables à la vie. La biogéochimie du cycle du soufre est pourtant mal définie. Avant la découverte des premières sources hydrothermales océaniques, on pensait que la seule source de soufre réduit en milieu marin était la réduction du sulfate par voie

microbiologique. La réduction abiotique du sulfate à des températures inférieures à 150 °C est très lente, même à l'échelle des temps géologiques. Par contre, le sulfate est beaucoup plus soluble dans l'eau de mer que le dioxygène. Il est donc présent à des concentrations plus élevées en tant qu'accepteur d'électrons pour la respiration microbienne.

a. Les diverses formes du soufre

En milieu aqueux la concentration en sulfure total libre (excluant les complexes métalliques et les formes solides), $[\text{H}_2\text{S}]_t$, est la somme des concentrations en H_2S (sulfure d'hydrogène dissous), en HS^- (hydrogénosulfure) et en S^{2-} (sulfure) (Équation I.2).

S -II représente la somme des concentrations des espèces dissoutes du soufre au degré d'oxydation -II et implique aussi les complexes métalliques (Équation I.3). AVS (Acid Volatil Sulfide) prends en compte toutes les formes dissoutes et colloïdales ou amorphe de sulfure transformée en H_2S en en milieu fortement acide (Équation I.4).



avec $M = \text{espèce métallique}$

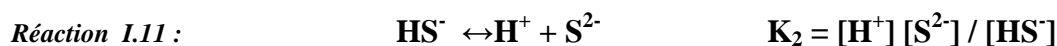
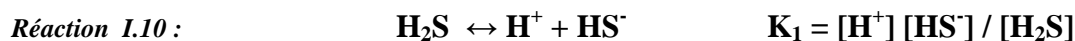


Les autres degrés d'oxydation du soufre présent dans en milieu marin sont principalement le soufre S^0 , les sulfites : (HSO_3^- , SO_3^{2-}), les thiosulfates ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) et les sulfates (HSO_4^- , SO_4^{2-}).

b. Chimie des sulfures

La chimie du soufre (-II) dans les systèmes aqueux a été largement étudiée et une synthèse a récemment été publiée par Rickard et Luther (2007).

En solution aqueuse, le sulfure d'hydrogène est considéré comme un acide faible (Réaction I.10 et Réaction I.11).



Dans une solution de $[\text{H}_2\text{S}]_t$ très diluée, $\text{p}K_1$ est égal à 6.98 ± 0.03 à 25°C et 1 bar, ce qui signifie que la forme H_2S domine le système à pH acide et HS^- est l'espèce dominante dans les solutions alcalines. Dans l'eau de mer, l'influence de la force ionique sur les coefficients d'activité doit aussi être prise en compte. *Millero (1986)* a établi la relation entre les constantes apparentes dans l'eau de mer ($\text{p}K^*$) et ces valeurs de $\text{p}K$ en fonction de la force ionique et donc de la salinité du milieu. Dans l'eau de mer entre 5°C et 25°C et à des salinités de 5 à 40, la valeur de $\text{p}K_1(\text{H}_2\text{S})$, $\text{p}K_1^*(\text{H}_2\text{S})$, peut être décrite par l'Équation I.5 comme une fonction de la température, T (en Kelvin), et de la salinité, S (*Millero, 1986*).

Équation I.5 : $\text{p}K_1^* = \text{p}K_1 + AS^{1/2} + BS$

Avec $\text{p}K_1 = -98.080 + 5765.7/T + 15.0455 \ln T$; $A = -0.1498$, $B = 0.0119$.

Ces données suggèrent donc que dans l'eau de mer standard d'une salinité de 35 et à 25°C , $\text{p}K_1(\text{H}_2\text{S})$ est égal à 6.51 ± 0.03 , valeur inférieure de 0.47 unités par rapport à l'eau pure.

La valeur de $\text{p}K_2$ est controversée et moins bien documentée. Sa valeur est désormais supposée supérieure à 18 (*Rickard et Luther, 2007*) alors que des références plus anciennes l'estimaient entre 12 et 14 (*Millero, 1986; Kühl et Steuckart, 2000*). L'incertitude provient de la contamination par les polysulfures lors de la mesure expérimentale. Il a également été rapporté que la forte valeur du $\text{p}K_2$ traduirait une très faible concentration en S^{2-} dans les solutions aqueuses, mais *Rickard et Luther (2007)* semblent en désaccord avec cette théorie. La *Figure I.18* montre que l'activité de l'ion S^{2-} en équilibre avec une activité en sulfure total, $[\text{H}_2\text{S}]_t$, égale à 10^{-3} , varie entre 10^{-12} à $\text{pH}=10$ et 10^{-20} à $\text{pH}=4$.

La réduction abiotique du sulfate est très lente à des températures inférieures à 150°C , excepté dans des solutions à fortes concentrations avec de puissants réducteurs. La raison est la forte symétrie de l'ion sulfate qui le rend très stable. L'ion SO_3^{2-} est par contre très rapidement réduit. Par ailleurs l'oxydation de $\text{S}(-\text{II})$ en SO_4^{2-} est favorisée. Cela se traduit par une transformation abiotique irréversible du sulfure en sulfate dans les milieux naturels.

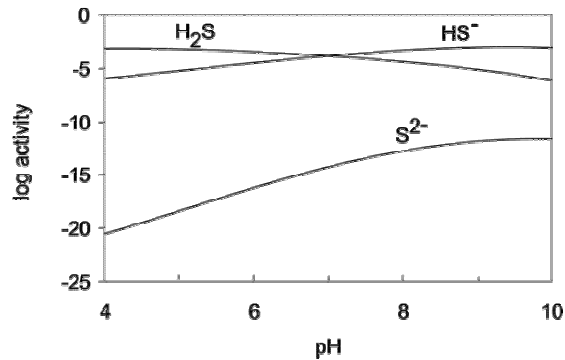


Figure 1.18 : Distribution des espèces du soufre réduit pour une activité en sulfure total $\{H_2S\}_t = 10^{-3}$ en fonction du pH (Rickard et Luther, 2007).

c. Chimie des polysulfures

La pyrite, le minerai du fer le plus abondant à la surface de la Terre, est un disulfure de fer (II), FeS_2 . Cela suggère que lors de sa formation, S_2^{2-} est impliqué. Les polysulfures apparaissent comme des espèces distinctes en milieux aqueux. Ceux possédant les chaînes les plus courtes ($S_n(-II)$, où $n < 4$) et les chaînes les plus longues ($n \geq 4$) n’ont pas encore été isolés en solution (Rickard et Luther, 2007).

Kamyshny et al. (2004) ont présenté la spéciation des sulfures en fonction du pH (Figure 1.19). Ce diagramme montre que les polysulfures deviennent dominants en présence de S^0 dans les solutions alcalines comparés aux espèces stables de S(-II). Par exemple dans le système choisi les polysulfures deviennent majoritaires à $pH = 9$ et les espèces les plus représentées sont S_4^{2-} , S_5^{2-} et S_6^{2-} .

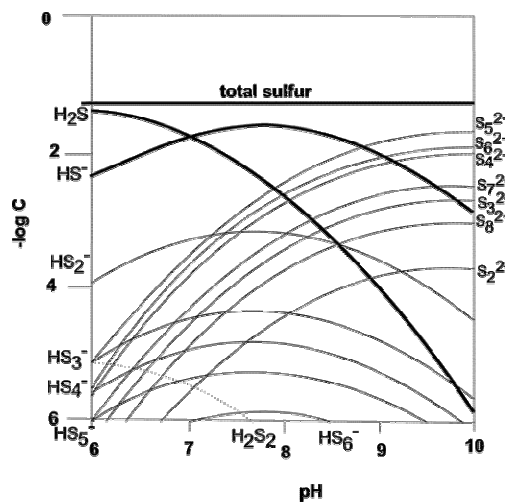


Figure 1.19 : Spéciation des sulfures en fonction du pH en présence d’excès de S^0 à $25^\circ C$ (Kamyshny et al., 2004; Rickard et Morse, 2005)

La Figure I.20 montre le diagramme potentiel pH intégrant les polysulfures. Dans les systèmes naturels aux frontières redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}(-\text{II})$ à pH 5-9, les polysulfures dominants sont S_8^{2-} , S_6^{2-} et HS_2^- . On remarque également la relative stabilité de HS_2^- dans des milieux de pH entre 6 et 8.

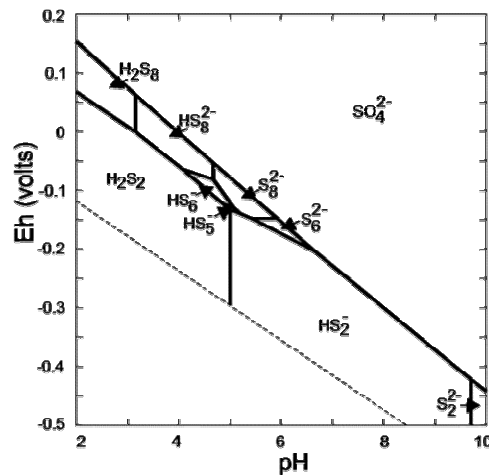


Figure I.20 : Diagramme potentiel pH intégrant les polysulfures (Rickard et Luther, 2007)

d. Chimie des sulfures de fer

Certains environnements marins profonds, comme les sources hydrothermales ou les sédiments, sont enrichis en métaux et particulièrement en fer. Si le fer est présent sous forme réduite (Fe II) ce qui est le cas pour les fluides hydrothermaux, des formes complexes (FeS_{aq}) et précipitées (FeS colloïdal ou amorphe) et des minéraux (pyrothite, pyrite, marcassite) peuvent se former. A température modérée, seules les formes non cristallines sont susceptibles d'être en équilibre avec les sulfures dissous. Luther *et al.* (1999) ont montré que l'espèce dissoute FeS_{aq} est électroactive et détectable par voltammétrie.

Plusieurs travaux sur la complexation du fer (II) avec le sulfure ont été présentés et de récentes synthèses bibliographiques ont rassemblé ces études (Rickard et Morse, 2005; Rickard et Luther, 2007).

Les *clusters* de FeS , désignés ci après $\text{FeS}(\text{aq})$, sont très connus en biogéochimie car ils sont responsables de transferts d'électrons. Ces *clusters* montrent un double pic typique en voltammétrie à vague carrée autour de -1V (Figure I.21).

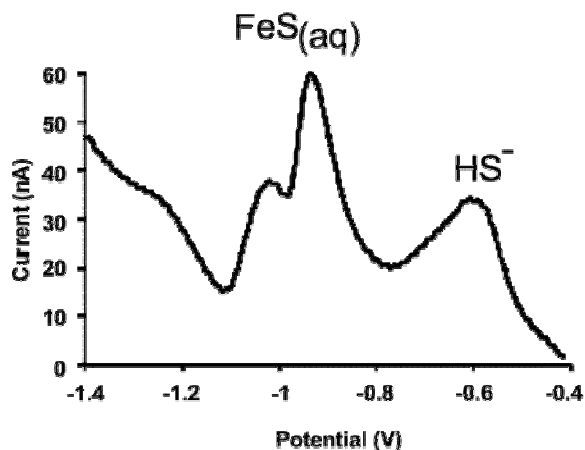


Figure I.21 : Double pic typique de FeS(aq) en voltammétrie à vague carrée (Rickard et Morse, 2005) vs Ag/AgCl .

La distribution des sulfures de fer dans une matrice similaire à l’eau de mer est présentée en Figure I.22. Dans ce système la forte activité des sulfures et du fer (II) $\{H_2S\}_t = 10^{-3}$ et $\{\text{Fe(-II)}\}_t = 10^{-6}$ est utilisée. FeS(aq) représente environ 1% du soufre (-II) à pH 8.

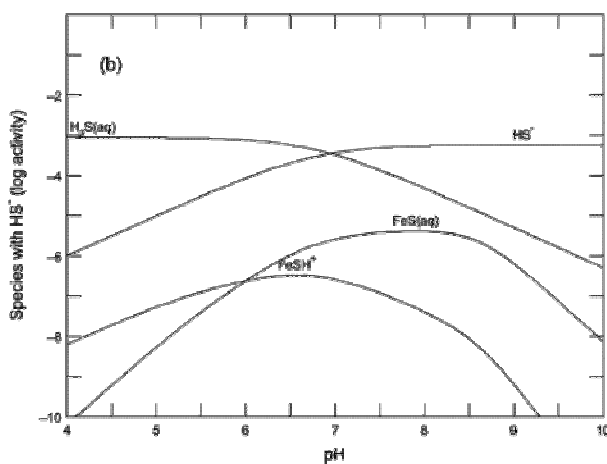


Figure I.22 : Distribution du sulfure de fer dans une matrice similaire à l’eau de mer, $\{S(-II)\}_t = 10^{-3}$ et $\{\text{Fe(-II)}\}_t = 10^{-6}$ (Rickard et Luther, 2007)

Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire le contexte général de cette étude et de préciser le rôle des paramètres étudiés dans les différents écosystèmes concernés. Après une description des mécanismes pris en compte dans la *photosynthèse* et la production de matière organique, le rôle des sels nutritifs, et plus particulièrement de la silice, dans le cycle du carbone a été souligné.

Le cycle du carbone et la circulation océanique sont intimement liés par l'absorption de CO₂ de l'océan. L'augmentation de CO₂ atmosphérique par des phénomènes anthropiques a donc une conséquence directe sur l'océan. Par ailleurs l'augmentation de la température globale de l'atmosphère implique également une modification de la température de l'océan et donc une modification de la circulation des masses d'eaux. Si ce phénomène continue à s'accroître les conséquences humaines pourront être encore plus désastreuses (augmentation du niveau de la mer, arrêt ou forte diminution de la circulation thermohaline et donc arrêt de la restitution d'énergie thermique dans les régions polaires et subpolaires...). C'est pour mieux étudier ces différents phénomènes et donc mieux les prédire qu'il est primordial d'acquérir de longues séries temporelles de données acquises *in situ*.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée à la description des conditions physico-chimiques de l'environnement des sources hydrothermales et des sources froides sur les marges continentales et de leurs implications biologiques et biogéochimiques. Nous avons vu que le soufre réduit joue un rôle primordial dans la production de matière organique à la base de la chaîne alimentaire de ces écosystèmes. Pour mieux décrire les processus chimiques et biogéochimiques et les interactions biologie/biogéochimie qui en découlent il est indispensable d'acquérir de longues séries de données *in situ* par des appareils autonomes (plusieurs jours à plusieurs mois). Par ailleurs la chimie de ces milieux est complexe et le soufre peut s'y trouver sous différentes formes, sulfures, polysulfures ou encore sous forme complexée (avec le fer par exemple).

II. Les méthodes analytiques

Sommaire



INTRODUCTION	59
II.1. LES METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES D'ANALYSE	60
II.1.1. La mesure du sulfure	60
II.1.2. La mesure du silicate	61
II.2. LES METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ANALYSE	63
II.2.1. Mesures potentiométriques à courant nul	63
a. Electrode de première espèce	63
b. Electrode de deuxième espèce	64
c. Electrode à membrane	64
d. Electrode redox	65
II.2.2. Détermination de la caractéristique d'une électrode	65
II.2.3. La voltammétrie	69
II.3. LA MESURE DU SILICATE PAR ELECTROCHIMIE	72
II.4. LA MESURE DU SULFURE PAR ELECTROCHIMIE	74
II.4.1. Potentiométrie	74
II.4.2. Chronoampérométrie	75
II.4.3. Voltammétrie	76
CONCLUSION	79



Introduction

Le premier chapitre a permis de rappeler le contexte de cette étude. Or, l'objectif est de développer de nouvelles techniques analytiques pour la mesure du silicate et du sulfure en milieu marin.

Dans ce chapitre les principales méthodes analytiques pour la mesure de ces éléments sont décrites. Certaines, principalement la spectrophotométrie, serviront à comparer les résultats obtenus avec les méthodes électrochimiques adaptées ou mises au point dans la suite de suite de cette étude.

Un rappel des principes de base de la mesure électrochimique est également présenté en mettant un accent sur la voltammétrie, privilégiée dans ce travail.

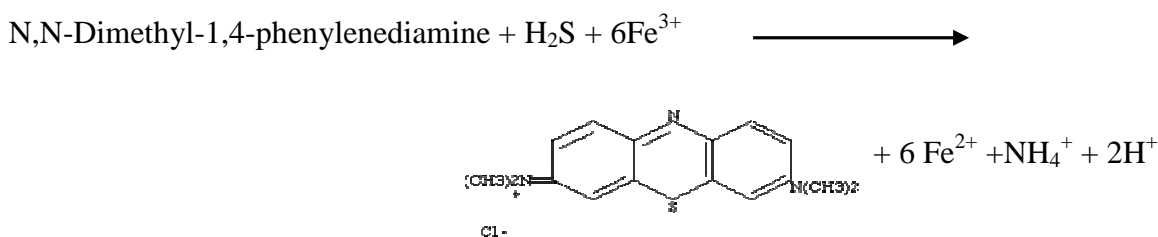
Enfin, les deux dernières parties de ce chapitre sont une synthèse des études sur la mesure électrochimique des deux éléments.

II.1. Les méthodes spectrophotométriques d'analyse

II.1.1. La mesure du sulfure

La détermination de faibles concentrations en sulfure d'hydrogène par la méthode au bleu de méthylène a été largement utilisée depuis son introduction par *Fischer (1883)*. Cette méthode est sensible et très facilement adaptable pour des analyses de routine. Ainsi, *Cline (1969)* a amélioré les conditions expérimentales qui sont actuellement à la base de la méthode la plus utilisée. La méthode consiste à faire réagir le sulfure avec le chlorure ferrique et le N,N-Diméthyl-1,4-phenylenediamine (DMPD) pour former le bleu de méthylène (*Réaction II.1*).

Réaction II.1 :



Cette méthode est basée sur la loi de Beer-Lambert. L'absorption d'un faisceau lumineux monochromatique dans un milieu homogène est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et à la concentration en solution des espèces absorbantes.

La loi de Beer-Lambert s'exprime ainsi :

Équation II.1
$$I = I_0 e^{-\alpha l C}$$

Ou encore :

Équation II.2
$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda l C$$

Avec I_0 = intensité de la lumière incidente ; I = l'intensité de la lumière sortante ; I / I_0 = transmittance de la solution (sans unité) ; A = absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), ϵ = coefficient d'extinction molaire (en $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ; l = longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (en cm) ; C = concentration molaire de la solution (mol l^{-1}) ; α = coefficient d'absorption (en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ou en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

L'absorbance du complexe ainsi formé mesurée à 664 nm est proportionnelle à la concentration dans les conditions de l'application de la loi de Beer Lambert.

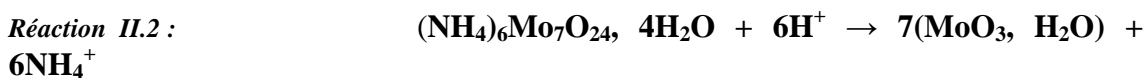
La gamme de concentration accessible est comprise entre 1 et 1000 $\mu\text{mol/l}$. Différentes méthodes sont utilisées pour la détection du complexe : la fluorescence, la spectrophotométrie ou la spectrophotométrie de flamme. On note des problèmes de dégazage, d'adsorption et d'oxydation de l'analyte, ainsi que des interférences avec le SO_2 et les métaux (*Kühl et Steuckart, 2000*).

Des méthodes chromatographiques telles que la chromatographie ionique, la chromatographie phase gaz, ou la chromatographie liquide haute performance (HPLC) permettent de travailler dans des gammes de concentrations très faibles (jusqu'au nanomolaire) mais l'analyse *in situ* reste trop encombrante et trop coûteuse (*Kühl et Steuckart, 2000*).

II.1.2. La mesure du silicate

La méthode analytique la plus fréquemment utilisée pour doser cette espèce est la méthode colorimétrique basée sur la formation de l'acide silicomolybdique qui, après réduction, donne une coloration bleue intense. Il existe deux acides silicomolybdiques, la forme « α » se formant entre pH 3.8 et pH 4.8 et la forme « β » entre pH 1.0 et 1.8 (*Truesdale et Smith, 1976*). L'acide « β » se convertit spontanément en forme « α » si le pH et la force ionique augmentent.

L'analyse est effectuée selon la méthode de *Mullin et Riley (1955)* adaptée par (*Strickland et Parsons, 1972*). On forme l'acide molybdique par transformation de l'heptamolybdate d'ammonium en milieu acide (*Réaction II.2*). L'acide orthosilicique Si(OH)_4 forme avec l'acide molybdique un complexe silicomolybdique jaune qui absorbe dans l'UV (*Réaction II.3*) :

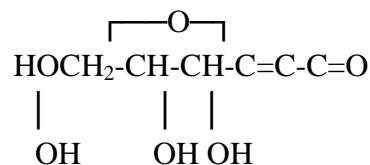


Il faut un excès de réactif pour former ce complexe avec une vitesse de réaction convenable. L'acide molybdique qui n'a pas réagi avec la silice est éliminé par l'acide

II. Les méthodes analytiques

oxalique (HOOC-COOH) qui le transforme en une forme réduite et permet également d'éliminer les complexes phosphatés.

Le complexe silicomolybdique (le molybdène est au degré VI) est réduit à l'aide d'acide ascorbique :



On obtient alors un complexe bleu avec le molybdène à un degré d'oxydation compris entre V et VI. Ce complexe possède un maximum d'absorption à 810 nm. La mesure est également possible à 660 nm mais avec une perte de sensibilité de 60%. La limite de détection est de 0.03 $\mu\text{mol/l}$ pour une cuve de trajet optique de 10 cm. La loi de Beer Lambert est suivie bien au-delà de 50 $\mu\text{mol/l}$ mais la mesure de l'absorbance nécessite une dilution (*Aminot et Kérouel, 2004*). La précision est d'environ 1 à 3 % en accord avec le protocole du programme international WOCE (*Gordon et al., 1993*).

L'interférence du sulfure n'est significative que pour des concentrations de sulfure supérieures à 160 $\mu\text{mol/let}$ diminue avec la salinité (*Aminot et Chaussepied, 1983*).

II.2. Les méthodes électrochimiques d'analyse

L'électrochimie est la discipline qui a pour objet l'étude des interfaces entre des conducteurs électroniques (métaux, polymères conducteurs...) et des conducteurs ioniques (solutions électrolytiques, sels fondus, électrolytes solides...). Il est traditionnel de la présenter en deux parties. La première partie traite des mesures concernant l'interface à l'équilibre ou dans des situations dynamiques excluant tout transfert électronique. La seconde partie concerne la réalisation et l'étude du transfert électronique hétérogène à l'interface. Dans les deux cas l'interface porte le nom d'électrode.

II.2.1. Mesures potentiométriques à courant nul

Il s'agit de mesurer au moyen d'un voltmètre électronique à très grande impédance d'entrée, la différence de potentiel à courant nul ou force électromotrice « ΔE » entre l'interface d'étude et une interface de référence.

A température et pression constantes ce potentiel à courant nul est défini par l'Équation II.3 (chacun des deux potentiels obéissant à la loi de Nernst).

Équation II.3 :
$$\Delta E = (E_c - E_a)_{I=0}$$

Il existe quatre types d'électrodes :

a. Electrode de première espèce.

Elle est constituée par un métal M immergé dans la solution de l'un de ses ions, M/M^{z+} défini par la Réaction II.4 et l'Équation II.4 :



Équation II.4 :
$$E = E_{M/Mz^+}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Mz^+}}{a_M} \right)$$

Avec R = constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T = température (Kelvins), F = constante de Faraday ($96\,485 \text{ C}$).

II. Les méthodes analytiques

Cette équation se réduit à l'Équation II.5 dans le cas où le métal est pur et la solution diluée. L'électrode est dite indicatrice de M^{z+} .

Équation II.5 :

$$E = E_{M/M^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln (C_{M^{z+}})$$

b. Electrode de deuxième espèce.

Elle est constituée par un métal recouvert d'un sel insoluble ou plongeant dans une solution saturée de sel à l'équilibre avec une solution de l'anion du sel. Pour un sel X^- l'interface est $M/MX/X^-$ définie par la Réaction II.5 et l'Équation II.6 :



Équation II.6 :

$$E = E_{M/MX/X^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{M^{z+}}}{a_M a_{X^-}} \right)$$

Cette équation se réduit à l'Équation II.7 si M et MX sont purs et la solution de X^- diluée. L'électrode est dite indicatrice de X^- .

Équation II.7 :

$$E = E_{M/MX/X^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln (C_{X^-})$$

c. Electrode à membrane.

Cette électrode obéit à l'enchaînement de la Figure II.1 :

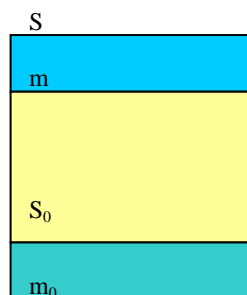


Figure II.1 : Description d'une électrode à membrane

Elle est composée de :

- S , la solution dans laquelle on veut atteindre la concentration de l'ion i
- m , une membrane définie dans un sens très large (couche de sel insoluble, verre, liquide immiscible avec S , membrane végétale, animale, synthétique) qui renferme i ; elle est dotée de propriétés de conduction ionique et a une composition constante.
- S_0 , la solution interne de composition constante qui renferme i ou un ion j qu'elle a en commun avec m .
- m_0 , une électrode de première espèce ou de deuxième espèce indicatrice de l'un des ions de S_0 .

Le traitement thermodynamique montre que le potentiel E de cet enchaînement repéré par rapport à une électrode de référence est de la forme de l'Équation II.8 (où A et B sont des constantes).

Équation II.8 :
$$E = A + B \ln C_i \text{ dans } s$$

d. Électrode redox.

Elle est composée d'un matériau inattaquable (platine, or, carbone, ...) immergé dans une solution renfermant les formes oxydées et réduites d'un couple redox. Cette électrode obéit au système caractérisé par la Réaction II.6 et l'Équation II.9 :



Équation II.9 :
$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{aB^b}{aP^p} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a \text{ Ox}}{a \text{ Red}} \right)$$

L'électrode est indicatrice du couple Ox/Red si les activités de B et P sont constantes.

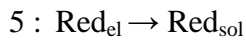
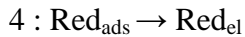
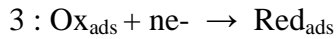
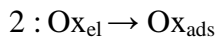
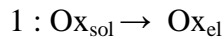
II.2.2. Détermination de la caractéristique d'une électrode

Il s'agit d'établir la relation entre le potentiel qui représente le niveau énergétique de l'électrode et l'intensité qui est une mesure de la vitesse de réaction de transfert

II. Les méthodes analytiques

électronique hétérogène d'oxydation ($\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$) ou de réduction ($\text{Ox}' + n'\text{e}^- \rightarrow \text{Red}'$). Par convention les intensités d'oxydation sont comptées positivement et les intensités de réduction négativement.

Les réactions électrochimiques dépendent de l'ensemble des paramètres qui régissent les réactions chimiques (T, pH, concentration de ligands...) mais aussi de paramètres liés à la nature du matériau d'électrode, à son état de surface et notamment à la présence d'espèces adsorbées. En effet une réaction globale par exemple de réduction, $\text{Ox}_{\text{sol}} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}_{\text{sol}}$ obéit à un mécanisme à étapes consécutives du type :



Les étapes 1 et 5 sont des étapes de transport qui peuvent intervenir sur les effets de gradient de potentiel électrique (migration), de gradient de potentiel chimique (diffusion) et de gradient de vitesse du fluide (convection).

L'étape 3 représente le transfert électronique hétérogène dont la vitesse est une fonction exponentielle du potentiel avec des constantes obéissant aux *Équation II.10* et *Équation II.11* (Bard et Faulkner, 2001).

$$\text{Équation II.10 : } k = k_0 \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT}\right) (E - E^0)$$

$$\text{Équation II.11 : } k = k_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT}\right) (E - E^0)$$

où β et α sont des constantes comprises entre 0 et 1 qui portent le nom de coefficient de transfert cathodique et anodique.

Les étapes 2 et 4 sont respectivement des étapes d'adsorption et de désorption.

Afin de simplifier les couplages entre les phénomènes de transfert, il est courant d'opérer avec un électrolyte support en grande concentration dont les ions ne participent pas au transfert électronique hétérogène et qui permet de négliger les phénomènes de

migration des ions électroactifs. Un premier groupe de méthodes de mesure met en œuvre des solutions totalement immobiles pendant le temps de mesure ; le seul phénomène de transport est la diffusion qui peut s'étendre sur des distances importantes (diffusion semi-infinie). Le deuxième groupe repose sur une agitation de la solution de façon à produire un gradient de concentration uniforme sur toute la surface de l'électrode ; les outils les plus utilisés pour assurer un tel couplage sont l'électrode à disque tournant ou l'électrode de mercure à goutte tombante.

Il existe de nombreuses méthodes électrochimiques basées sur des mesures ampérométriques ou sur l'établissement des caractéristiques intensité – potentiel pour une électrode.

Un premier groupe est celui des méthodes à l'état stationnaire dans lesquelles l'intensité mesurée pour un potentiel d'électrode donné est indépendante du temps. L'application analytique consiste à déterminer l'intensité limite, indépendante du potentiel dont la forme générale est représentée par l'Équation II.12 :

Équation II.12 :
$$I_{\text{lim}} = n F S m_0 C_0$$

où m_0 est un coefficient de transfert de matière, S la surface de l'électrode et C_0 la concentration de l'espèce à mesurer.

Dans le cas où les conditions expérimentales sont telles que l'on peut faire l'hypothèse d'une couche de diffusion d'épaisseur δ constante sur toute la surface de l'électrode le coefficient de transfert de matière peut être calculé grâce à l'Équation II.13.

Équation II.13 :
$$m_0 = \frac{D_0}{\delta}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion et δ l'épaisseur de la couche de diffusion.

Les deux méthodes les plus répandues sont la polarographie où la croissance et la chute de la goutte de mesure font que δ est sensiblement constant, et la voltammétrie utilisant une électrode solide à disque tournant où l'épaisseur δ est constante pour une vitesse de rotation donnée.

Dans le deuxième groupe, sont rassemblées les méthodes transitoires dans lesquelles l'intensité est une fonction du temps. Elles sont en général réalisées dans des conditions telles que le seul phénomène de transport soit la diffusion semi – infinie. La plus simple est la chronoampérométrie à potentiel constant, réalisée avec une électrode plane avec

II. Les méthodes analytiques

un potentiel appliqué telle que la concentration interfaciale soit nulle. L'intensité obéit à la loi de Cottrell (Équation II.14).

Équation II.14 :

$$I = n F S D_0^{1/2} C_0^0 \frac{1}{(\pi t)^{1/2}}$$

Remarquons qu'avec une électrode sphérique on trouve :

Équation II.15 :

$$I = n F S D_0 C_0^0 \left(\frac{1}{(\pi D_0 t)^{1/2}} + \frac{1}{r} \right)$$

La comparaison des résultats obtenus avec une électrode sphérique et une électrode plane permet de déterminer simultanément le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive.

La méthode transitoire sans doute la plus utilisée en électrochimie est la voltammétrie à balayage dans laquelle le potentiel imposé de l'électrode de travail varie comme une fonction linéaire du temps,

Équation II.16 :

$$E = E_i \pm r t$$

où r est la vitesse de balayage et E_i le potentiel initial.

Il est donc possible d'obtenir indifféremment, la courbe $I(t)$ ou $I(E)$. Dans la mesure où l'étape lente de la réaction est la diffusion, les courbes $I(E)$ présentent un pic dont l'intensité est directement proportionnelle à la concentration et à la racine carrée de la vitesse de balayage.

Quelle que soit la méthode, l'intensité du courant mesuré est la somme de l'intensité due aux réactions électrochimiques et d'une intensité capacitive due à la double couche électrochimique. En effet même en l'absence d'un transfert électronique hétérogène, il existe à l'interface métal / solution une répartition de charge différente de la répartition de charges existant au sein de chacune des deux phases ; cette double couche électrochimique est assimilable à un condensateur de capacité C et de charge q . Ce condensateur est en série avec la résistance R de l'électrolyte qui existe entre l'électrode de référence et l'extrémité du capillaire de Luggin dans le cas d'un montage potentiostatique. Sollicité par un échelon de potentiel dans le cas de la chronoampérométrie à potentiel constant ou par une rampe de potentiel dans le cas de la

chronoampérométrie à balayage, ce circuit est traversé par des courants I_c définis respectivement par les *Équation II.17* et *Équation II.18* :

Équation II.17 :

$$I_c = \frac{E}{R} \exp\left(\frac{-t}{RC}\right)$$

Équation II.18 :

$$I_c = rC \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{RC}\right)\right)$$

où r est la vitesse de balayage

Ces intensités sont à l'origine de la limitation des méthodes pour l'obtention de seuils de détection bas.

Les méthodes impulsionnelles ont pour objectif essentiel de s'affranchir au maximum du courant capacitif. De façon générale, l'électrode est sollicitée par une rampe de potentiel à laquelle sont surimposées des impulsions et le courant est échantillonné quand le courant capacitif est minimal.

Dans le cas d'une méthode différentielle, on mesure la différence des intensités avant et à la fin de l'impulsion en fonction du potentiel. Cette façon d'opérer permet en outre l'obtention de pics sur les courbes $\Delta I = f(E)$ et en conséquence de distinguer des réactions électrochimiques non distinguables sur les courbes directes. La résolution est donc accrue.

Si le seuil de détection est encore trop élevé, il est possible de travailler en deux étapes. Une première opération permet de concentrer les espèces à la surface de l'électrode par adsorption, par réduction des cations métalliques dans une électrode à amalgame ou par fabrication d'un sel insoluble en surface de l'électrode. Une deuxième phase permet de tracer la courbe $I = f(E)$ correspondant au passage en solution des espèces préalablement concentrées. Il est courant d'abaisser les seuils de détection d'un facteur 10 à 100.

II.2.3. La voltammétrie

Le principe général de la voltammétrie est l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à la sollicitation (contrainte) responsable de la production de réaction(s) électrochimique(s) en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel).

II. Les méthodes analytiques

Pour une même réaction, la forme de la réponse voltammétrique dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution, régime déterminé par les modalités instrumentales employées (*Figure II.2*).

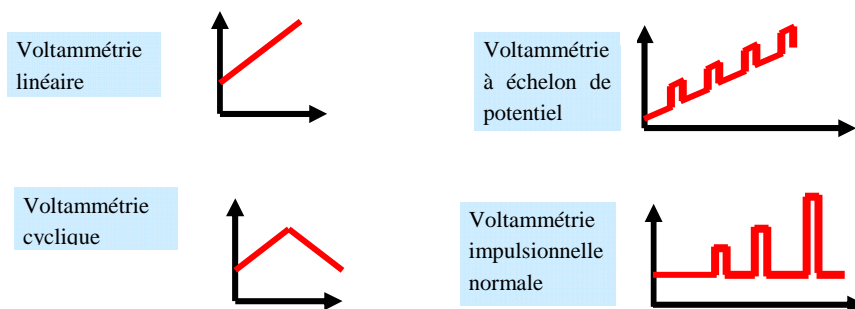


Figure II.2 : Les principales techniques voltammétriques

Avec un dispositif d'électrode indicatrice permettant d'opérer en régime de diffusion convective, on parle de *voltammétrie en régime stationnaire*. L'obtention de la diffusion stationnaire impose un balayage de potentiel avec une vitesse relativement faible.

Les voltammogrammes obtenus en l'absence de toute convection (régime de *diffusion naturelle* pure) ont pour caractéristique principale de dépendre de la vitesse de balayage de potentiel, laquelle peut être très élevée. Par ailleurs, la réalisation de balayages aller et retour donne naissance à des figures présentant un tracé différent au retour et à l'aller. Cette méthode s'appelle *voltammétrie cyclique*.

Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes du montage schématisé dans la figure suivante sont connectées. Cet appareil fournit la tension électrique V entre l'électrode indicatrice (EI) et la contre-électrode (CE), nécessaire pour que la tension entre EI et l'électrode de référence ER soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée sur l'appareil (*Figure II.3*).

Pour décrire un voltammogramme, on effectue un balayage de potentiel en modifiant progressivement la valeur de la tension de consigne contrôlée par le potentiostat. La vitesse de balayage ne doit pas être trop élevée pour permettre l'établissement en permanence d'un régime de diffusion aussi voisin que possible du régime stationnaire.

L'enregistrement de $I = f(t)$ conduit directement à $I = f(E)$ si E est fonction linéaire de t .

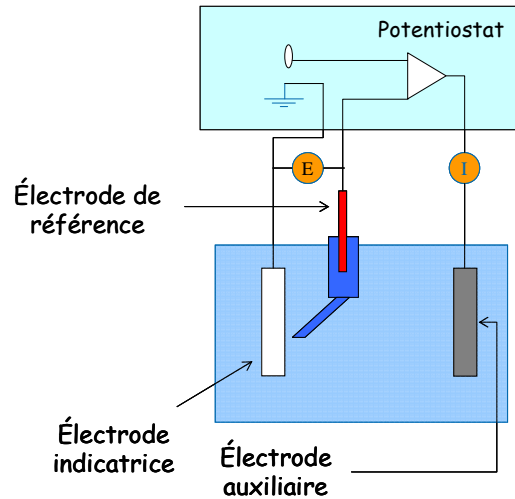


Figure II.3 : Montage potentiostatique

La réponse propre à un système électrochimique, correspondant à la présence d'une substance électroactive déterminée, est obtenue par tracé de deux voltammogrammes: celui obtenu sans la substance électroactive (essai à blanc), correspondant à la courbe du courant résiduel et celui obtenu en présence de la substance électroactive. On retranche alors le courant résiduel de celui déterminé avec la substance électroactive, obtenant par différence le courant qui correspond à l'électrolyse de cette seule substance.

II.3. La mesure du silicate par électrochimie

Les ions silicate sont des espèces électro-inactives qui excluent une mesure électrochimique directe. Par ailleurs la similarité du comportement chimique du silicate et du phosphate rend leur détermination sélective difficile. Plusieurs études ont démontré la possibilité de détection indirecte du silicate ou du phosphate par électrochimie grâce à la formation d' hétéropolymolybdates (*Er-Kang et Meng-Xia, 1982; Fogg et al., 1981; Matsunaga et al., 1986*).

La détection ampérométrique du phosphate a été étudiée par *Harden et Nonidez (1984)* par analyse en flux (Flow Injection Analysis, FIA) et par analyse avec injection en « Batch » par *Quintana et al. (2004)*.

L'ampérométrie a également été utilisée pour la détection des ions phosphate avec un biocapteur constitué d'une électrode bienzymatique (*Durso et Coulet, 1993*). La co-immobilisation des enzymes polyphénol oxydase et alcaline phosphatase permet de proposer un capteur pour la mesure de la phényl phosphate (*Figure II.4*). Or le phosphate inhibe complètement l'hydrolyse du phényl phosphate. Par conséquent sa détermination est basée sur la diminution de la réponse du biocapteur au phényl phosphate (*Cosnier et al., 1998*). La détection limite de ce capteur est de 2 $\mu\text{mol/l}$.

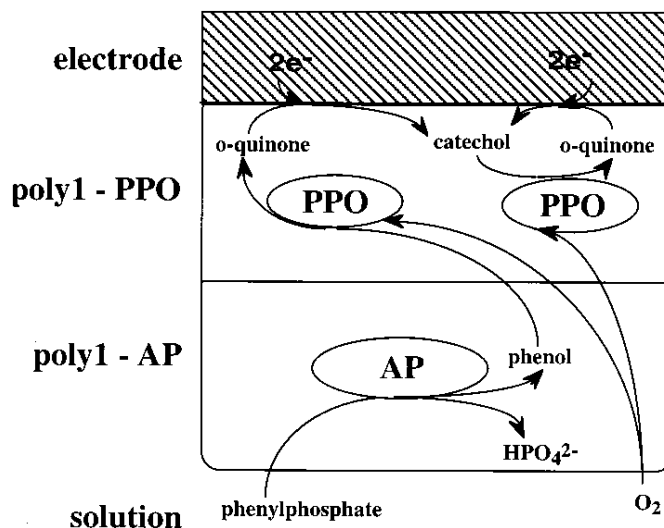
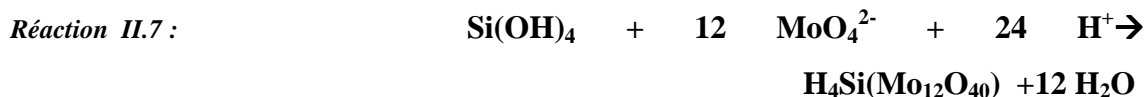


Figure II.4: Schéma de la réaction enzymatique pour la détection ampérométrique du phényl phosphate. AP = Alcaline Phosphatase, PPO = Polyphénol Oxydase (Cosnier et al., 1998)

La difficulté pour l'analyse électrochimique du silicate et du phosphate est donc contournée grâce à une réaction chimique de complexation de ces ions avec des polyoxométallates qui conduit à des composés électroactifs par l'obtention d'un complexe silicomolybdique ($\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$). Cette solution, proposée par *Carpenter et al.*

(1997), est la première étape de la transformation du silicate lors de la détection colorimétrique (*Réaction II.7*).



Or cette réaction ne se réalise qu'à pH acide (apparition du complexe dès pH ~ 3.5 mais la réaction est plus rapide à pH 1.5) et impose l'utilisation de réactifs.

Plus tard *Hodgson et Pletcher (1998)* ont complété cette étude en discutant plus particulièrement de la sélectivité entre silicate et phosphate grâce à leur différence de vitesse de réaction avec le molybdate.

La réponse électrochimique du complexe silicomolybdique sur des électrodes d'argent et d'or a également été détaillée par *Lee et Gewirth (2002)*. Ils ont ainsi montré que l'électrode d'argent pouvait être passivée par le complexe et donc rendre la détection du complexe impossible sur cette électrode.

Finalement la polarographie à impulsions a été utilisée pour détecter les ions phosphate dans des échantillons environnementaux (*Sharma et al., 2006*).

II.4. La mesure du sulfure par électrochimie

Contrairement aux ions silicate et phosphate, la détection du sulfure par électrochimie est possible sans réaction préalable. Il existe plusieurs types de déterminations électrochimiques du sulfure : potentiométrique, ampérométrique et voltammétrique.

II.4.1. Potentiométrie

On mesure la force électromotrice (différence de potentiel à courant nul) d'une chaîne électrochimique constituée par une électrode indicatrice du sulfure et une électrode de référence. L'électrode indicatrice peut être une électrode de deuxième espèce $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$, une électrode à membrane solide de chaîne symbolique $\text{S}^{2-}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^+/\text{Ag}$, $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{AgNO}_3/\text{Pt}$, $\text{Au}/\text{CaS}/\text{ZrO}_2 - x\text{CaO}/\text{CaS}/\text{Au}...$ (Bukun et al., 2003).

La mesure potentiométrique du sulfure par l'électrode d'argent est la première méthode à avoir été utilisée *in situ* en milieu marin (Revsbech et al., 1983). Cette méthode simple à mettre en œuvre offre l'avantage d'être peu consommatrice en énergie (mesure du potentiel à courant nul). La réponse logarithmique de cette méthode à l'ion S^{2-} réduit considérablement sa sensibilité dans les milieux acides et impose, dans tous les cas, de connaître le pH du milieu pour accéder à la concentration totale de sulfures libres (H_2S , HS^- , S^{2-}) (dès lors que la concentration de complexes métalliques reste faible).

Les capteurs potentiométriques pour la mesure du sulfure sont basés sur la mesure du potentiel à l'équilibre de l'électrode de deuxième espèce $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$ suivant la Réaction II.8.



Cette électrode obéit à l'équation de Nernst (Équation II.19) avec une pente théorique de -29 mV/décade à 25 °C (Kühl et Steuckart, 2000).

Équation II.19 :
$$E = E^\circ - 2.3 \text{ RT}/2F \text{ Log } a(\text{S}^{2-})$$

Où E° (V) est le potentiel standard du couple, R est la constante des gaz parfaits, égale à $8,314570 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; T la température en Kelvin; $a(\text{S}^{2-})$ l'activité de S^{2-} ; F est la constante de Faraday, égale à $96485 \text{ C.mol}^{-1} = 1 F$; 2 est le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction

L'association en série de plusieurs électrodes sélectives amplifie le potentiel mesuré et donc la pente de la droite de calibration (*Su et al., 1997*).

L'exposition de Ag₂S à des solutions de Cl⁻, Br⁻, I⁻ en présence de lumière a montré l'apparition de cristaux dus à la photo-oxydation de Ag₂S et la production de Ag₂S₂ et / ou du soufre élémentaire S₀ (*De Marco et al., 1990*).

Une électrode à membrane polyvinylchloride (PVC) utilisant le cation de bleu de méthylène (MB⁺) est également développée pour la mesure des ions sulfure (*Hassan et al., 2002*).

II.4.2. Chronoampérométrie

Une autre méthode mono-spécifique est utilisée *in situ* : la détection ampérométrique de H₂S via le couple ferrocyanate/ferricyanate (*Figure II.5*). *Jeroschewski et al. (1996)* et *Kuhl et al. (1998)* ont développé un principe de détection ampérométrique pour la détection du H₂S dissous basé sur le principe de l'électrode de Clark (*Figure II.6*).

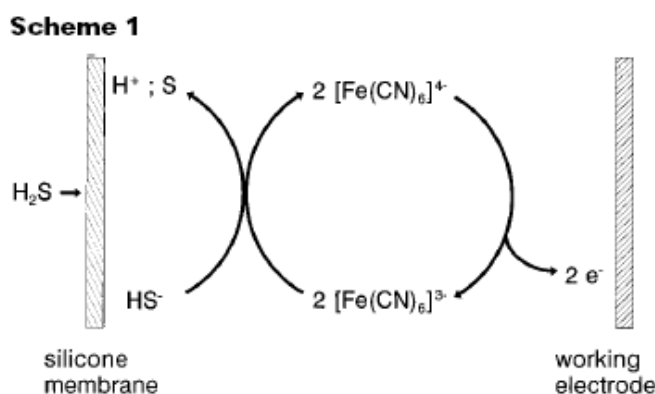
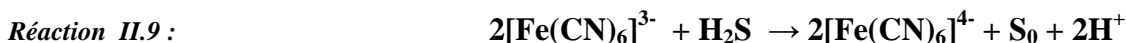


Figure II.5 : Principe de l'électrode (*Jeroschewski et al., 1996*)

H₂S diffuse au travers de la membrane perméable aux gaz et est déterminé électrochimiquement à l'intérieur du capteur. Le médiateur rédox oxyde le sulfure en soufre élémentaire avant son arrivée à l'électrode de platine (*Réaction II.9*). Cette réaction forme de l'hexacyanoférrate (II) qui diffuse jusqu'à la microanode de platine où elle est réoxydée en hexacyanoférrate (III) (*Réaction II.10*). Cette méthode nécessite également de connaître le pH pour convertir la concentration H₂S en concentration totale de sulfure libre (*Kühl et Steuckart, 2000*).



Réaction II.10 :

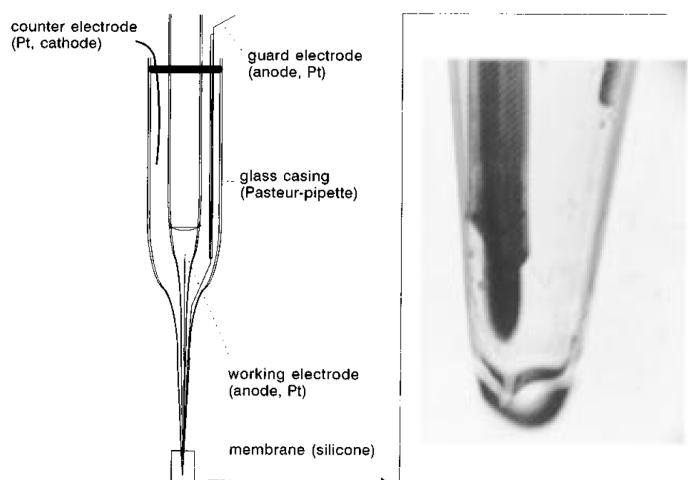
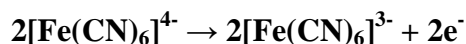


Figure II.6 : Schéma de l'électrode ampérométrique (Jerosewski et al., 1996)

Un autre capteur ampérométrique utilisant le N,N-Diméthyl-1,4-phenylenediamine (DMPD) existe pour la détection du sulfure d'hydrogène via une cellule électrochimique en flux (Lawrence et al., 2000). La même réaction de base est utilisée par un capteur ampérométrique de type micro-électrode de Clark (Lawrence et al., 2003) ainsi qu'un capteur sans réactifs renouvelable (Thompson et al., 2002).

Par ailleurs il a été démontré que des électrodes en nanotubes de carbone modifié permettent une détection stable, fortement sensible et à faible potentiel du sulfure d'hydrogène (Lawrence et al., 2004). La modification permet d'abaisser la surtension d'oxydation du sulfure de 400mV (-0.3 V % Ag/AgCl à pH 7.4). A 0.1 V, le domaine de linéarité s'étend de 1.25 à 112.5 $\mu\text{mol/l}$ avec un seuil de détection de 0.3 $\mu\text{mol/l}$.

Enfin Yu et al. (2002) ont augmenté la sensibilité des électrodes à membrane Nafion grâce à un pré-traitement du polymère à l'acide sulfurique concentré.

II.4.3. Voltammétrie

La détection voltammétrique est basée sur l'oxydation électrochimique du sulfure jusqu'à l'état de soufre ou de sulfate sur une électrode inattaquable (Réaction II.11 et Réaction II.12) ou sur la réaction d'un métal M en présence de sulfure (Réaction II.13).

Réaction II.11 :





Dans ce dernier cas, il est possible de déterminer S^{2-} par mesure des intensités limite ou des intensités de pics dues à la diffusion des ions sulfure vers le métal de l'électrode. Mais cette réaction est aussi exploitable pour une préconcentration. La réaction est réalisée pendant un temps donné alors que le potentiel de l'électrode est maintenu constant ; ensuite un voltammogramme en réduction est effectué et l'intensité du pic de réduction correspond à la *Réaction II.14* où la quantité d'électricité est exploitée pour déterminer la concentration de sulfure.

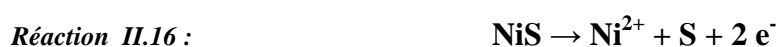


De même que pour l'ampérométrie, la réaction avec le N,N-diméthyl-1,4-phenylenediamine peut être utilisée pour la mesure voltammétrique du sulfure (*Lawrence et al., 2001a*)(*Lawrence et al., 2001b*). Cette méthode présente une gamme de linéarité entre 28 et 3290 $\mu\text{mol/l}$ de sulfure.

Les différentes électrodes utilisées dans la détection de H_2S sont :

- *l'électrode d'or amalgamé* : avec une telle électrode, l'équipe de Luther a pu déterminer simultanément la concentration en dioxygène dissous, en peroxyde d'hydrogène en sulfure d'hydrogène avec un seuil de détection de 30 nmol/L, le manganèse II avec un seuil de détection de 5 $\mu\text{mol/l}$ et le fer II à 15 $\mu\text{mol/l}$ (*Brendel et Luther, 1995*). La mesure du soufre élémentaire S^0 , de l'hydrogénosulfure HS^- et des polysulfures S_4^{2-} est également possible par cette méthode (*Rozan et al., 2000*).

- *l'électrode de Nickel* recouverte d'un film dioxyde (*Giovanelli et al., 2003*) : la première étape consiste à déposer par réduction électrolytique du Ni sur une électrode en carbone vitreux, à oxyder le nickel dans une solution acide tamponnée à pH 4 et à réaliser les *Réaction II.15* et *Réaction II.16* :

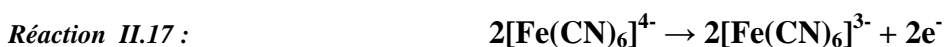


II. Les méthodes analytiques

L'intensité du pic d'oxydation ou la quantité d'électricité mise en jeu dans l'oxydation est linéaire dans la gamme 20-200 $\mu\text{mol/l}$ avec un seuil de détection de 10 $\mu\text{mol/l}$.

- *l'électrode à goutte tombante de mercure* : des mesures par préconcentration sur l'électrode durant 60 secondes et avec une analyse en flux ont montré une bonne stabilité, une limite de détection à 0.5 nmol/L et une précision de 2.8% (Al-Farawati et Van den Berg, 1997).

- *l'électrode de diamant dopée au bore* : la détection est basée sur la réaction d'oxydation de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ par H_2S (Lawrence et al., 2002).



De nombreuses méthodes électrochimiques et notamment voltammétriques ont donc déjà été développées. Mais les électrodes utilisées ont des surfaces complexes (mercure, or amalgamé, intermédiaires de réaction tel que le $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) qui seront difficilement adaptables pour la mesure *in situ* autonome à long terme. L'argent semble par contre un matériau idéal pour cette mesure *in situ* du fait de sa très forte affinité avec les ions sulfure et de sa robustesse.

- *l'électrode d'argent* : l'échelle (Figure II.7) donne les potentiels de demi-vague pour les réactions exprimés par rapport une électrode d'Ag/AgCl, KCl 3M.



(avec $\text{X}^- = \text{S}^{2-}, \text{CN}^-, \text{I}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SCN}^-, \text{Cl}^-$, et OH^-),

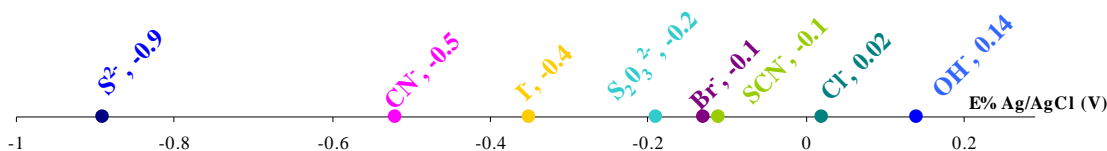


Figure II.7 : Echelle des potentiels de demi-vague sur électrode d'argent

La grande diversité des produits de solubilité des sels d'argent laisse espérer une certaine sélectivité dans les déterminations des anions.

Conclusion

Ce chapitre a permis de rappeler les différentes techniques d'analyse du silicate et du sulfure. Les techniques de base utilisées en routine pour ces éléments sont des techniques spectrophotométriques (le plus souvent en flux).

En ce qui concerne la mesure électrochimique peu de méthodes sont actuellement disponibles pour la détection du silicate. Ces ions sont électro-inactifs à moins de les complexer avec d'autres composés, comme les polyoxométallates par exemple. Pour envisager un capteur pour une mesure à long terme il sera préférable de s'affranchir de l'utilisation de réactifs susceptibles de se dégrader et entraîner une dérive du signal.

Les ions sulfure sont étudiés depuis de nombreuses années par voie électrochimique, plusieurs méthodes existent et certaines semblent être bien adaptées à la mesure *in situ*. Par contre ces méthodes ne sont pas adaptées à la mesure autonome sur le long terme du fait de la fragilité des matériaux d'électrodes utilisés. L'utilisation d'une électrode d'argent en voltammétrie semble en revanche être une piste intéressante. En effet sa robustesse (pas de mercure utilisé...) et son affinité pour le sulfure permettraient peut être le développement de méthodes simples, robustes et stables sur le long terme. Le chapitre suivant présentera les capteurs utilisés *in situ* en milieu océanique et permettra une comparaison des performances de chaque méthode et chaque capteur.

**III. Les capteurs chimiques *in situ*
pour la mesure des sels nutritifs et des
sulfures**

Sommaire

~~~~~

|                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| INTRODUCTION .....                                                                            | 83  |
| III.1. LES SYSTEMES D'OBSERVATION.....                                                        | 84  |
| III.2. LES CAPTEURS CHIMIQUES POUR UNE MESURE A LONG TERME.....                               | 90  |
| III.3. LES CAPTEURS <i>IN SITU</i> POUR LA MESURE DES DIFFERENTES FORMES DE SULFURES .....    | 93  |
| <i>III.3.1. Méthodes, performances et mesures in situ</i> .....                               | 93  |
| a. Spectrophotométrie dans le visible.....                                                    | 93  |
| b. Spectrophotométrie UV .....                                                                | 99  |
| c. Potentiométrie .....                                                                       | 100 |
| d. Ampérométrie .....                                                                         | 101 |
| e. Voltammétrie.....                                                                          | 101 |
| <i>III.3.2. Les mesures autonomes in situ</i> .....                                           | 103 |
| III.4. LES CAPTEURS AUTONOMES <i>IN SITU</i> POUR LA MESURE DES SELS NUTRITIFS.....           | 106 |
| <i>III.4.1. Les capteurs autonomes</i> .....                                                  | 106 |
| a. ANAIS : Autonomous Nutrient Analyzer In-situ .....                                         | 106 |
| b. Les autres analyseurs spectrophotométriques.....                                           | 109 |
| <i>III.4.2. Les mesures de sels nutritifs obtenues sur les observatoires permanents</i> ..... | 112 |
| CONCLUSION .....                                                                              | 114 |

~~~~~

Introduction

La réalisation de véritables observatoires océaniques autonomes et multi-disciplinaires est l'enjeu du 21^{ème} siècle en océanographie (*Chapitre I*). Le développement de nouvelles plateformes et de nouveaux capteurs *in situ* autonomes pour la mesure des paramètres physiques, chimiques et biologiques est indispensable pour l'acquisition de données sur de longues périodes et pour une meilleure compréhension des écosystèmes profonds et de l'océan ouvert. Par ailleurs, les conditions en mer sont souvent très contraignantes et de nombreux facteurs extérieurs peuvent mettre à l'épreuve les capteurs (tempêtes, bio-salissures, corrosion, vandalisme...) ou altérer la qualité des données de ces derniers (variation de température, de pression, interférences...).

Après avoir déterminé et détaillé les méthodes analytiques courantes pour la mesure des composés concernés par cette étude (*Chapitre II*), ce chapitre a pour objectif de présenter rapidement le réseau de plateformes et observatoires pouvant accueillir des capteurs chimiques, les contraintes imposées à ces derniers ainsi qu'un état de l'art des capteurs opérationnels permettant d'accéder à une mesure autonome à plus ou moins long terme (de quelques jours à quelques mois). Le domaine des capteurs et observatoires *in situ* est très vaste. Ce travail est donc plus particulièrement consacré aux capteurs chimiques *in situ* pour la mesure des sels nutritifs et des sulfures en milieu marin.

III.1. Les systèmes d'observation

Les processus intervenant dans l'océan, représentés par la *Figure III.1*, couvrent une très large échelle spatiale et temporelle allant des processus moléculaires (en dessous de la seconde et du millimètre) aux changements climatiques à l'échelle globale sur plusieurs décades (*Dickey, 2001; Prien, 2007*).

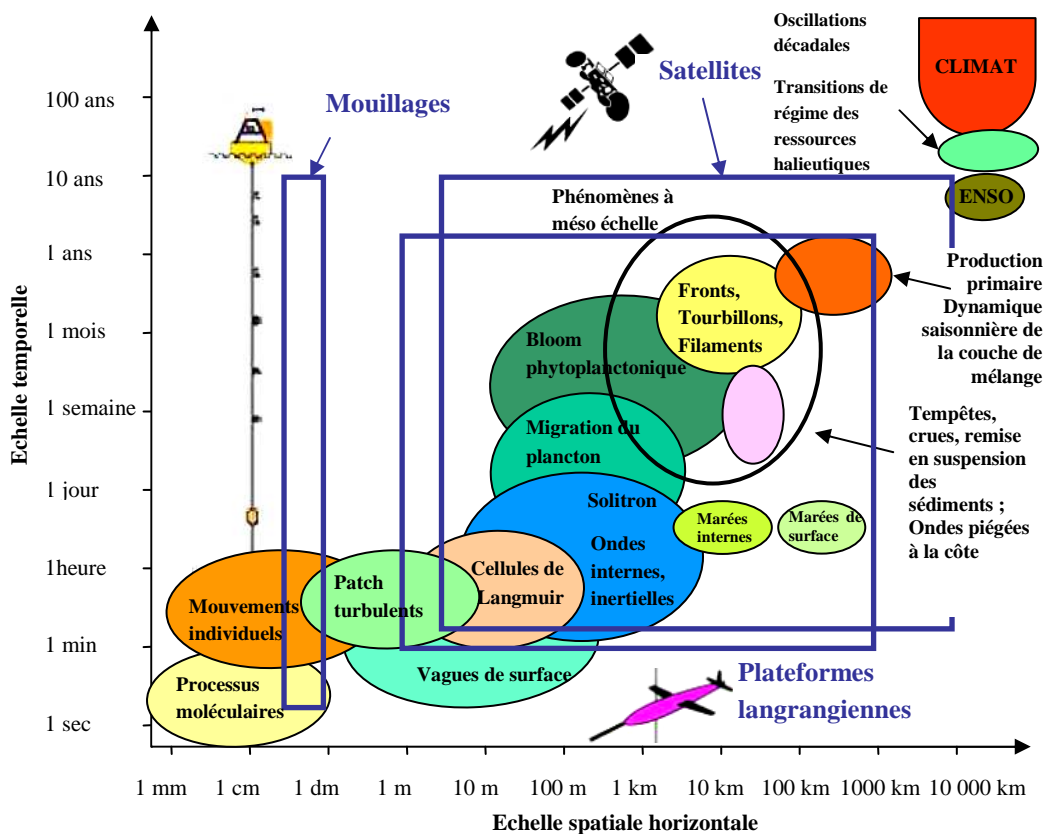


Figure III.1 : Echelles temporelles et spatiales des processus océaniques (Dickey, 2001)

En raison des contraintes techniques et du manque de capteurs robustes et autonomes, seuls certains paramètres (température, conductivité, hauteur du niveau de la mer, couleur de l'eau...) peuvent être étudiés grâce à des séries de données à haute résolution spatiale et/ou temporelle.

Les mesures traditionnelles sont réalisées grâce à la collecte d'échantillons lors des missions à bord des navires de recherche. Ceci implique une analyse rapide des échantillons ou un stockage dans des conditions appropriées. Le coût de ces prélèvements est très important (personnel, matériels, bateaux...) pour une quantité de données limitée.

C'est en 1958 que le premier observatoire biogéochimique a vu le jour à l'observatoire de Mauna Loa (Hawaii, U.S.A.) (Keeling, 1960). Entre 1958 et 2004 quatre échantillons par heure ont été collectés pour la mesure du CO₂ atmosphérique. Ils constituent actuellement la plus grande série de données de concentrations en CO₂ réalisée à ce jour (Keeling et Whorf T.P., 2005) (Figure III.2).

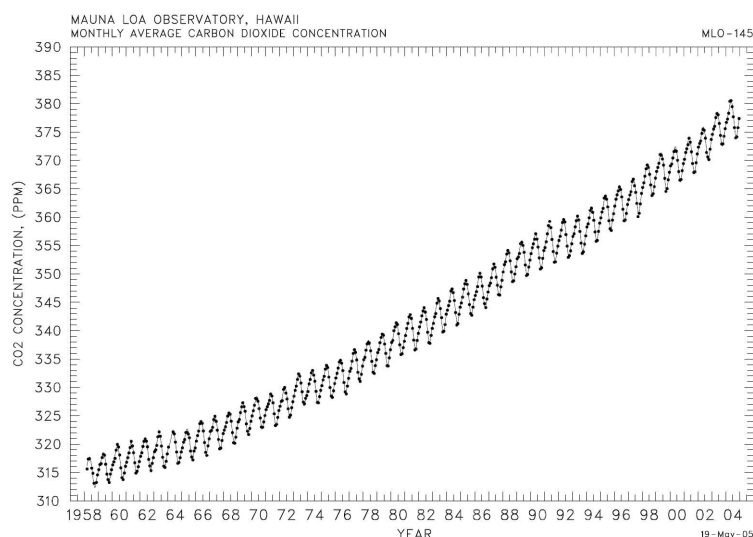


Figure III.2 : Suivi de la concentration en CO₂ atmosphérique de 1958 à 2004 (Keeling et Whorf T.P., 2005)

Par la suite, les systèmes d'observations océaniques se sont développés et des mouillages équipés de divers capteurs ont été déployés. Les séries temporelles obtenues à la station des Bermudes BATS (31/32°N, 64°W), à la station de Hawaii HOT (23°N, 158°W) et à la station européenne ESTOC (29°N, 15°W) de puis plusieurs dizaines d'années pour BATS et HOT ont ainsi permis de montrer l'augmentation du CO₂ dissous dans l'océan corrélée à une diminution du pH (Bindoff et al., 2007) (voir Chapitre I).

Sont apparues ensuite les données des capteurs installés sur les satellites, sur les flotteurs dérivants et les véhicules autonomes (planeurs, AUV : Autonomous Underwater Vehicle).

L'accent porté sur l'observation des océans a permis le développement de plateformes fixes ou mobiles. La Figure III.3 montre un schéma des systèmes d'observation maritimes les plus courants. Parmi les systèmes d'observations disponibles à ce jour on note les navires de recherche, les navires marchands (envoyant des sondes de température et profondeur), les mouillages, les flotteurs dérivants de

III. Les capteurs chimiques *in situ* pour la mesure des sels nutritifs et des sulfures

surface, les flotteurs profilants, les véhicules autonomes, les stations de fond « landers » et bien sûr, les satellites...

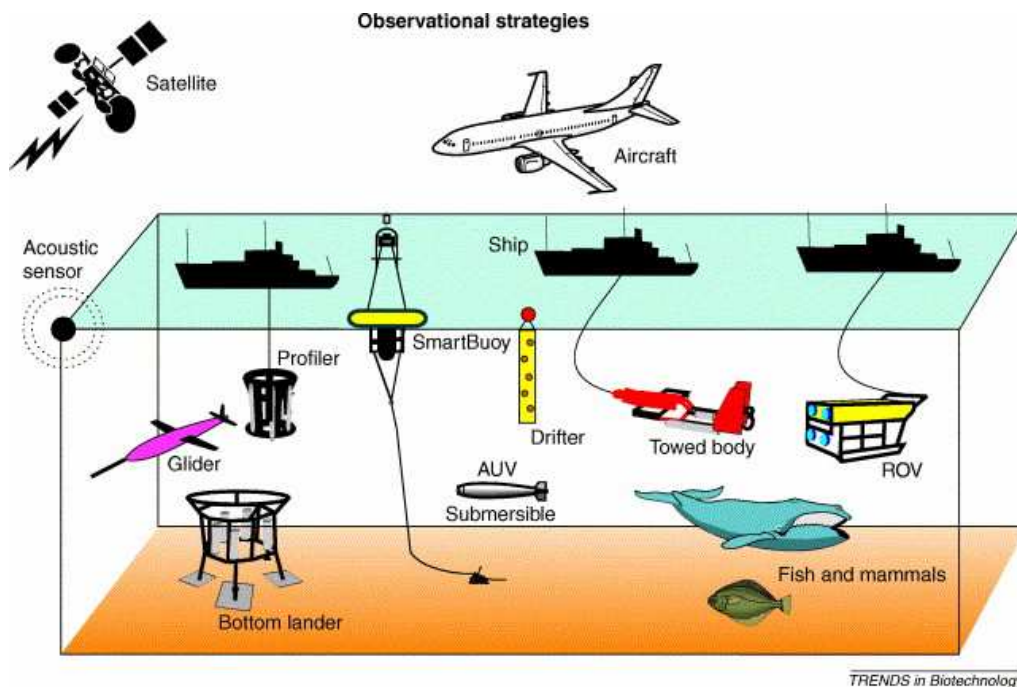


Figure III.3 : Schéma des systèmes d'observation maritimes (Kroger and Law, 2005a).

L'utilisation simultanée de ces navires, flotteurs, profileurs, planeurs, ROV (Remotely-Operated Vehicle) ou AUV et autres satellites permet de décrire la dimension spatiale des écosystèmes à étudier. Le déploiement de plateformes fixes telles que les mouillages et les observatoires de fond de mer ou encore les satellites permet d'accéder à la résolution temporelle des données (Kroger and Law, 2005a).

Avant les flotteurs dérivants et le programme ARGO la majeure partie de notre connaissance de l'intérieur de l'océan provenait de l'acquisition de données hydrographiques à partir de navires de recherche et des sondes de température XBT (X pour eXpendable (perdable) ; B pour Bathy (profondeur) ; T = Température) lancées à partir des navires marchands. Ce sont des sondes perdables lancées à partir du bord. Leur grand intérêt est de pouvoir obtenir des profils de température (et de salinité pour certains) de la surface à plus de 700 m en moyenne, rapidement et sans arrêter le bateau. Mais les données acquises restent relativement dispersées et recouvrent seulement les zones où la navigation marchande est dense.

Le programme international ARGO a pour objectif de multiplier les flotteurs *lagrangiens*² (flotteurs suivant le courant profilant sous la surface). ARGO se place dans le contexte de programmes internationaux sur l'observation des océans (GODAE : Global Ocean Data Assimilation Experiment) et d'étude de la variabilité climatique (CLIVAR : CLImatic VARIability). L'objectif est de déployer près de 3000 flotteurs profileurs distribués dans tous les océans du globe pour une mesure de la température, de la conductivité et pour certains de l'oxygène dissous dans les 2000 premiers mètres de profondeur, dans le but de disposer de 100 000 profils de température et de conductivité par an. Un monitoring continu du climat pourra ainsi être établi.

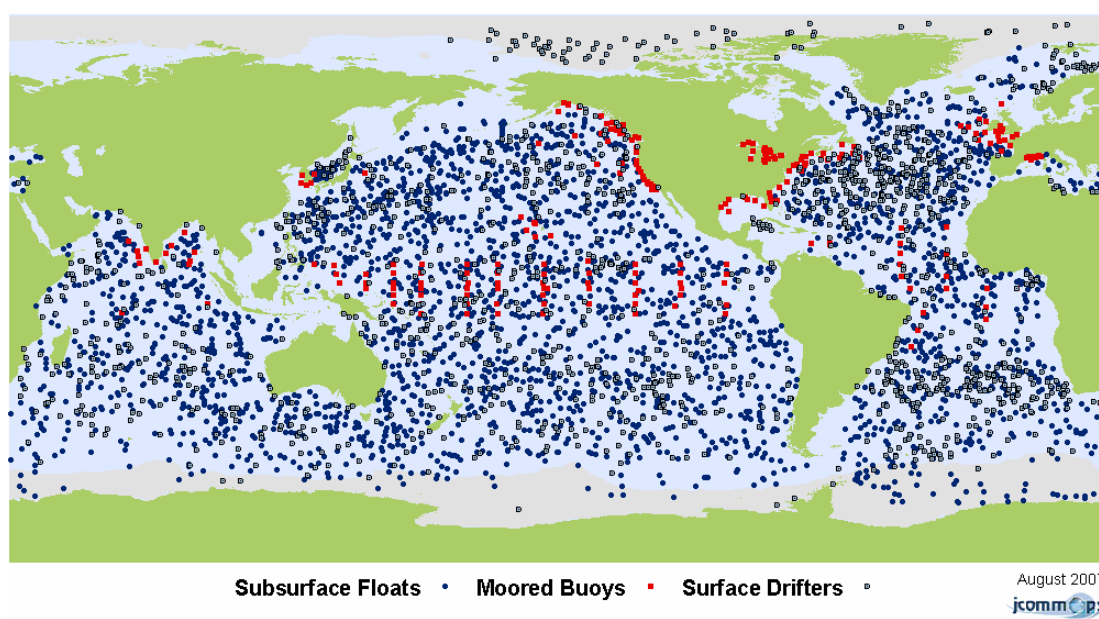


Figure III.4 : Distribution des flotteurs Argo (2918 flotteurs actifs) en bleu, des mouillages, en rouge, et des flotteurs dérivants de surface, en gris, actifs en août 2007 <http://wo.jcommops.org/>

La Figure III.4 présente la répartition des flotteurs *lagrangiens* Argo actifs fin août 2007. On observe une très bonne répartition géographique de ces instruments. Seules les zones près des pôles et sur les plateaux continentaux restent faiblement couvertes. Cette figure illustre également les positions des flotteurs dérivants de surface et des mouillages fixes. On remarque particulièrement le réseau TAO (Tropical Atmosphère Ocean) /Triton le long du Pacifique Equatorial. Les données acquises depuis 1994 à partir de ces mouillages ont permis de développer des modèles pour prédire les événements El Niño.

² Par opposition aux observatoires permanents eulériens : en un point fixe

III. Les capteurs chimiques *in situ* pour la mesure des sels nutritifs et des sulfures

Un exemple de carte de salinité obtenue grâce aux données du programme Argo du 24 septembre 2007 est illustré par la *Figure III.5*. Il est évident que l'adaptation de capteurs biogéochimiques sur ce type de flotteurs permettrait d'acquérir des séries de données très précieuses pour la surveillance du changement climatique, l'étude des cycles biogéochimiques ou l'estimation de la production primaire nouvelle.

De considérables avancées technologiques en robotique, en détection, en communication à haute vitesse, en nanotechnologies et en modélisation (grâce aux possibilités très étendues qu'offre le calcul informatique) ont permis la conception d'un observatoire sous-marin " long-terme " localisé sur les marges continentales. Le réseau sous-marin d'observatoires NEPTUNE est implanté dans l'océan Pacifique nord-est. Il s'agit d'un projet américano-canadien destiné à relier, par un câble de fibres optiques, 30 à 50 laboratoires sous-marins situés aux "nœuds" de ce réseau.

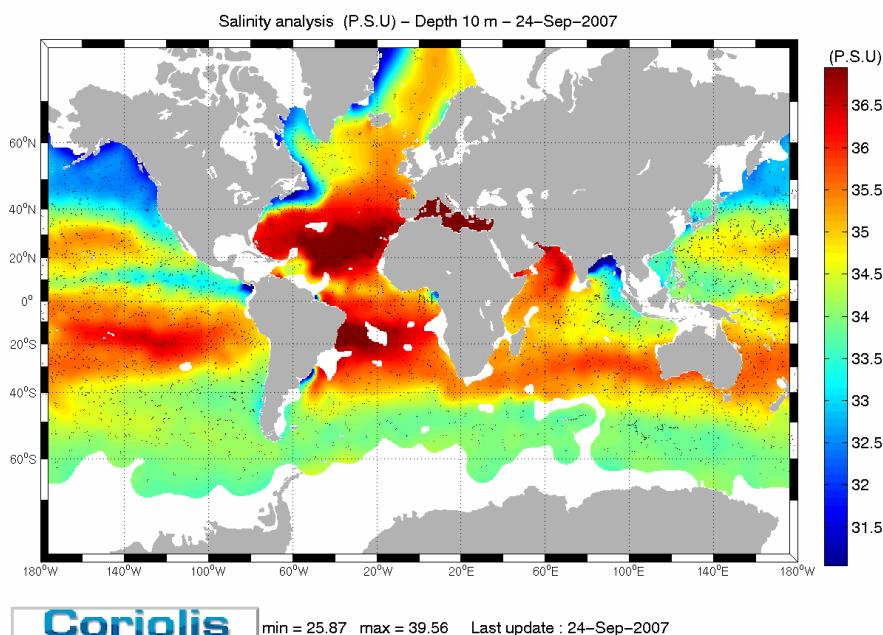


Figure III.5 : Exemple de données de salinité obtenues à 10 m de profondeur le 24 septembre 2007
<http://www.coriolis.eu.org/>

La *Figure III.6* donne une représentation de l'observatoire tel qu'il sera une fois terminé. On y observe le réseau câblé par fibres optiques, un bras mécanique, un laboratoire chimique et/ou biologique et un système d'éclairage, de caméras, et d'imagerie sonar.

Les données recueillies permettront des études en temps réel et à long terme sur les géosciences et les processus océaniques. L'infrastructure du projet Neptune conçue pour une trentaine d'années sera destinée à l'étude spatio-temporelle de la plaque tectonique Juan de Fuca.

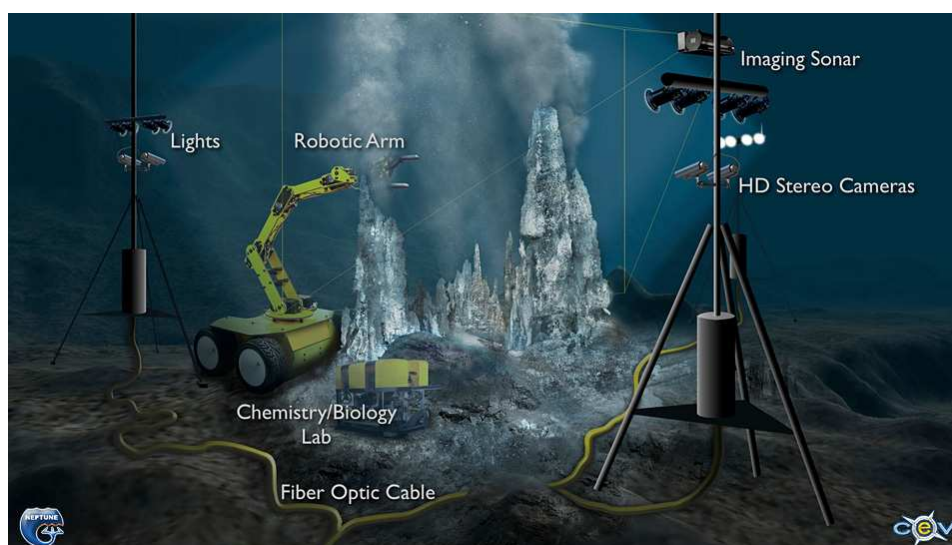


Figure III.6 : Futur observatoire de fond de mer Neptune, <http://www.neptune.washington.edu>.

Chaque système d'observation possède donc ses propres caractéristiques. Les données acquises par prélèvement lors des campagnes permettent la mesure de nombreux paramètres très précieux (comme de nombreux traceurs : sels nutritifs, fréons, ...) pour l'étude des masses d'eaux et des cycles biogéochimiques. Mais certains systèmes d'observation impliquent un coût (temps bateau, matériels, mesures,...) et un investissement en temps considérables pour l'acquisition de données ponctuelles et restreintes. D'autres, comme les satellites, permettent l'obtention de très longues séries de données à l'échelle globale et régionale mais la dimension verticale (entre la surface et le fond) n'est pas accessible. Par ailleurs, seuls quelques paramètres sont mesurables à distance (température de surface, hauteur du niveau de la mer, couleur de l'eau : chlorophylle...), et des calibrations avec des données acquises *in situ* sont nécessaires pour valider les algorithmes. Le déploiement de flotteurs *lagrangiens* profilant entre la surface et plusieurs centaines de mètres de profondeur permet d'obtenir cette dimension verticale mais leur charge utile reste très faible et à ce jour très peu de capteurs biogéochimiques peuvent y être installés en raison de leur poids et de leur encombrement.

III.2. Les capteurs chimiques pour une mesure à long terme

Un pas important a été franchi ces dix dernières années dans le développement de réseaux de capteurs autonomes par la communauté des chimistes marins et environnementalistes. Bien que le prix et la fiabilité dans le temps des capteurs biogéochimiques restent bien inférieurs à ceux des capteurs physiques, certains capteurs biogéochimiques sont maintenant déployés de façon continue dans les rivières, les lacs, les estuaires ainsi que dans l'océan ouvert. De plus, grâce aux réseaux et aux systèmes de communication installés, les données peuvent être transmises directement aux centres de recherches puis diffusées en temps quasi réel par internet.

Les données acquises permettent ainsi une étude des phénomènes à haute fréquence qui ne sont pas détectables par l'échantillonnage puis la mesure en laboratoire, du fait de la faible fréquence des prélèvements (hebdomadaires ou bimensuels pour le Réseau SOMLIT, Service d'Observation en Milieu Littoral en France, par exemple).

Suite à la forte expansion du développement de nouveaux capteurs et analyseurs chimiques *in situ* ces dix dernières années, deux principaux ouvrages sur les capteurs chimiques en milieu aquatique ont été publiés (*Varney, 2000; Buffle et Horvai, 2000*). Plus récemment *Johnson et al. (2007)* ont rassemblé dans une revue les différents réseaux de capteurs chimiques pour l'environnement aquatique, et principalement les capteurs suffisamment robustes ayant déjà été déployés pendant au moins 1 ou 2 mois.

Le développement de capteurs chimiques autonomes remplissant les conditions requises à la mesure *in situ* à long terme va devoir répondre à un cahier des charges bien précis. En effet, l'instrument doit pouvoir être déployé pendant plusieurs mois sans intervention humaine. Ces principales caractéristiques sont listées ci-dessous (*Johnson, 2003; Prien, 2007*) :

- solidité (mécanique, électronique, résistance à la corrosion...),
- protection ou forte résistance contre les bio-salissures (ou biofouling),
- transfert de données adapté et parfois en temps réel,
- faible consommation en énergie,
- faible coût (lors de l'investissement et durant l'entretien),
- bonne précision des mesures,
- seuil de détection bas (adapté aux besoins de l'étude),
- temps de réponse rapide si l'appareil est adapté sur un véhicule profilant,
- absence de réactifs ou réactifs stables dans le temps (et dans ce cas faible consommation en réactifs),
- méthodes d'auto-calibration ou stabilité dans le temps,
- présence d'autres capteurs indispensables comme les capteurs de température, conductivité et pression,
- fiabilité, facteur primordial lors des déploiements de terrain.

Beaucoup de capteurs ont été utilisés *in situ* et les plus courants sont ceux répondant directement à l'analyte sans réaction chimique intermédiaire. Parmi eux, les capteurs électrochimiques à oxygène dissous et les électrodes de pH sont les plus utilisés. Les capteurs ampérométriques d'oxygène dissous ou électrodes de Clark sont d'un très grand intérêt du fait du rôle de ce dernier dans le métabolisme des organismes vivants. L'oxygène dissous est aussi un indicateur de la production primaire et de la respiration du carbone organique. Ces capteurs à oxygène dissous sont utilisés en routine sur les sondes de Conductivité Température Profondeur O₂ (CTDO₂) mais leur mesure est trop instable pour envisager le très long terme. Les mesures optiques directes sont aussi en plein développement. Des capteurs de fluorescence constitués de complexes de platine et ruthénium immobilisés sont disponibles pour la mesure de l'oxygène (Glud *et al.*, 1999). Ces capteurs (Körtzinger *et al.*, 2004) ont été adaptés sur des flotteurs Argo (Körtzinger *et al.*, 2005). Les résultats très prometteurs (Figure III.7) permettent d'envisager un déploiement de masse à plus long terme pour étudier notamment les zones de minimum d'oxygène.

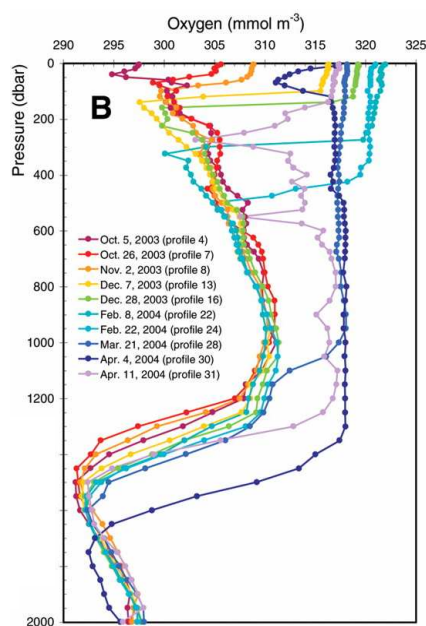


Figure III.7 : Exemple de profils obtenus par les flotteurs Argo (Körtzinger *et al.*, 2004) dans le gyre central de la mer du Labrador

Une majorité d'éléments reste indétectable par des mesures directes ou avec une précision insuffisante. Des analyseurs ont donc été développés de façon à mesurer directement *in situ* ces éléments en s'affranchissant des problèmes liés à l'échantillonnage et en augmentant considérablement la fréquence de mesure. Un analyseur est considéré comme l'ensemble des éléments permettant la mesure des

III. Les capteurs chimiques *in situ* pour la mesure des sels nutritifs et des sulfures

échantillons lorsque la détection se fait après une réaction chimique (pompe, valves, détecteurs, circuit électronique ...).

Parmi les éléments mesurés par cette méthode, on compte notamment le fer et le manganèse, les sels nutritifs majeurs (nitrate+nitrite, silicate, phosphate, ammonium), le sulfure total et le dioxyde de carbone. Le détail est présenté dans les paragraphes suivants (§ III.3 et III.4)

Comprendre l'évolution du carbone inorganique dans l'océan, les variations de masse à long terme du carbone anthropogénique stocké dans l'océan, les flux de CO₂ à l'interface océan-atmosphère et le taux de carbone stocké en profondeur sont des enjeux scientifiques majeurs. La bouée CARIOCA (CARbon Interface OCean Atmosphere) a été développée dans cette intention après l'adaptation d'un analyseur spectrophotométrique de pCO₂ (Merlivat et Brault, 1995) à la mesure autonome *in situ* (Figure III.8).



Figure III.8 : La bouée Carioca et son ancre flottante (en bleu)

Enfin de nombreux autres capteurs chimiques *in situ* existent et sont utilisés pour des applications bien spécifiques. Nous détaillons dans les paragraphes suivants les capteurs qui mesurent les différentes formes de sulfures et les sels nutritifs.

III.3. Les capteurs *in situ* pour la mesure des différentes formes de sulfures

III.3.1. Méthodes, performances et mesures *in situ*

Plusieurs types de capteurs pour la mesure de la concentration en sulfure existent actuellement. Nous avons choisi de les différencier par leurs modes de détection. Les méthodes spectrophotométriques dans l'UV et le visible sont un premier mode de détection, mais les mesures quantitatives de sulfures dans les environnements aquatiques requièrent le plus souvent des méthodes qui affectent peu l'environnement. Les méthodes électrochimiques sont très utiles dans ce cas car elles ne nécessitent pas d'échantillonnage et / ou de traitement de l'échantillon. Ces capteurs peuvent être élaborés avec des dimensions très différentes allant jusqu'à l'échelle micrométrique selon l'application souhaitée. L'électrochimie offre de nombreuses possibilités dans le choix de la méthode pour la mesure des sulfures dans l'environnement. La sélectivité des méthodes utilisées pour les différentes espèces est aussi déterminante. Plusieurs revues présentent les différentes techniques pour la mesure des différentes formes du sulfure dans les écosystèmes aquatiques (*Taillefert et al., 2000; Kühl and Steuckart, 2000*). Actuellement trois techniques électrochimiques sont principalement utilisées pour les mesures *in situ* : la potentiométrie avec l'électrode sélective de deuxième espèce au sulfure d'argent, l'ampérométrie avec le capteur H₂S et la voltammétrie avec une électrode d'or amalgamée. Plusieurs méthodes de mesures chimiques dans les systèmes aquatiques ont également été décrites par le passé (*Buffle and Horvai, 2000 ; Varney, 2000*) pour les applications environnementales et *Viollier et al. (2003)* ont présenté un état de l'art des technologies existantes pour l'étude de la biogéochimie *benthique*. Les différentes caractéristiques de chaque méthode sont représentées dans le *Tableau III.1*.

a. Spectrophotométrie dans le visible

Les méthodes spectrophotométriques dans le visible requièrent le plus souvent un conditionnement et un traitement des échantillons à analyser qui impliquent des réactions chimiques avant la détection. Le principe de cette détection est détaillé dans le Chapitre II.

Les analyseurs *in situ* de sulfure sont pour la plupart utilisés pour des mesures en temps réel sur des durées maximales de quelques heures dans les environnements aquatiques. Leurs principales caractéristiques techniques et analytiques sont répertoriées dans les *Tableau III.1* et *Tableau III.2*. Ces analyseurs sont basés sur le principe de la mesure en flux qui permet une calibration *in situ* avec des solutions standards.

Tableau III.1 : Caractéristiques des méthodes analytiques des capteurs in situ et leurs aptitudes pour des mesures à long terme ($\Sigma S (-II) = H_2S + HS^- + S^{2-}$, LD= Limite de Détection, np = non publié, conc. = concentration, infl. = influence).

Mode de Détection	Eléments	Gamme de Conc.	Précision	LD ($\mu\text{mol/l}$)	Autres mesures.	calibration in situ	infl T°C.	Inter-férences	Temps de Rép.	Durée de vie	Autonomie	Références
Spectro-photométrie Visible	$[H_2S]_t$	1-1000 $\mu\text{mol/l}$	1-2%	0.8-1	Fe, $Si(OH)_4$, NO_3^- , $+NO_2^-$, PO_4^{3-} , Mn, NH_4^+	oui	~ 2% /°C	Matière organique particulaire	2-4 min.	Quelques mois	Possible	<i>Sakamoto-Arnold et al., 1986; Johnson et al., 1986a; Gamo et al., 1994; Tunnicliffe et al., 1997; Le Bris et al., 2000, Le Bris et al., 2003.</i>
Spectro-photométrie UV	HS^-	1.5 $\mu\text{mol/l}$ - 5 mmol/l	np	1.5	NO_3^- , Br^-	np	oui	Matière organique dissoute et particulaire	1 s	np	oui	<i>Johnson and Coletti, 2002.</i>
Potentiométrie	S^{2-}	1 $\mu\text{mol/l}$ - 17 mmol/l	0.1 - 1%	1	non	np	0.8% /°C	Ag, métaux lourds, halogénures	1 - 5 s	Quelques mois	oui	<i>Revsbech et al., 1983; Gundersen et al., 1992; Muller and Stierli, 1999; Ding et al., 2001; Cette étude.</i>
Ampérométrie	H_2S	2 $\mu\text{mol/l}$ - 300 $\mu\text{mol/l}$	2%	2	non	np	~ 2-3% /°C	SO_2 , ethanethiol, ammonium, acide acétique	0.1 - 20 s	Quelques jours	Possible	<i>Jeroschewski et al., 1996; Kuhl et al., 1998; Wenzhofer et al., 2000; Wieland and Kuhl, 2000; De Beer et al., 2006.</i>
Voltammétrie (Au/Hg)	H_2S, HS^-	3 nmol/L - 7 mmol/l	np	0.003	Fe, Mn, $O_2, H_2O_2, S_2O_3^{2-}$	np	np	np	< 1 min	np	oui	<i>Brendel et Luther, 1995; Luther et al., 1999; Rozan et al., 2000; Luther et al., 2001; Luther et al., 2007.</i>
	S_x^{2-}	0.1-300 $\mu\text{mol/l}$	np	0.1	FeS, S_0							
Voltammétrie (Ag)	$[H_2S]_t$	1 $\mu\text{mol/l}$ - 23 mmol/l	np	1		Possible	~ 0.1 % /°C	np	< 1 min	np	Possible	<i>Cette étude</i>

L'analyse en flux continu (CFA) implique un apport continu de standard ou d'échantillon ainsi qu'un mélange en ligne avec les réactifs puis le passage dans une cellule de mesure. La méthode FIA (Flow Injection Analysis) est définie par une injection séquentielle de l'échantillon dans un *manifold* avant l'ajout continu de réactifs et la détection (Ruzicka et Hansen, 1988). La méthode de détection colorimétrique est la plus utilisée pour le développement de capteurs car elle est adaptée à la mesure de nombreux composés dissous dont le sulfure total, les nitrate et nitrite, le silicate ou le phosphate.

Le premier analyseur chimique *in situ* développé est le submersible SCANNER (Submersible Chemical Analyzer). Il est basé sur un système d'injection en flux modifié pour des analyses en continu (Johnson et al., 1986a). Il est constitué d'une pompe péristaltique à plusieurs canaux, de colorimètres, de *manifolds*, de valves ainsi que d'un module électronique. Il peut mesurer la concentration en sulfure dissous total et en silicate mais aussi la concentration en fer et en manganèse. Pour les ions sulfure, la limite de détection typique est de 0.8 $\mu\text{mol/l}$ et les concentrations mesurées sont inférieures à 200 $\mu\text{mol/l}$. Ses principales caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau III.2.

Le SCANNER fut le premier analyseur ayant permis l'obtention de données *in situ* décrivant les fluides hydrothermaux (Sakamoto-Arnold et al., 1986; Johnson et al., 1986b), installé sur le submersible Alvin. Les mesures ont été réalisées près de la faune hydrothermale de la source Rose Garden sur la dorsale des Galápagos à 2500 m de profondeur. Le Scanner a par ailleurs permis de montrer la corrélation entre la concentration en sulfure et en silicate avec la température (Johnson et al., 1988). De fortes variations entre la concentration en ions sulfure et la température ont apporté la preuve de la consommation des ions sulfure par les organismes de la communauté hydrothermale. De plus les analyses ont montré des variations concomitantes en oxygène en raison de l'oxydation biogénique des sulfures dans les fluides hydrothermaux.

Le MCA-2000 est un analyseur chimique pour la mesure des ions silicate ainsi que du sulfure d'hydrogène dans l'eau de mer à des profondeurs supérieures à 2000 m (Gamo et al., 1994). La mesure du H_2S est également basée sur la méthode colorimétrique au bleu de méthylène. Ses principales caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau III.2. Il présente une limite de détection de 1 $\mu\text{mol/l}$ et une précision de 2%.

Le SUAVE est un autre analyseur submersible qui mesure la concentration en sulfure total, en fer et en manganèse. Il a notamment permis d'étudier la colonisation de nouvelles sources hydrothermales à la suite d'une éruption sur la Dorsale Juan de Fuca (Tunnicliffe et al., 1997), mais aussi de contribuer à la mise en évidence du volcanisme récent au niveau de 17°50'N EPR (East Pacific Rise) (Embley et al., 1998). Plus récemment il fût utilisé pour mesurer les concentrations en sulfure sur la Dorsale Juan

Tableau III.2 : Caractéristiques techniques des capteurs (np = non publié)

Nom	L: Lab. E : Entreprise	Mode de Détection	Eléments	Conc.	Mesures associées	Auto- nomie	taille (mm)	Poids dans l'air	Prof. max. (m)	Applications	Sources
SCANNER Submersible Chemical Analyser	L: MBARI (USA)	Colorimétrie CFA	[H ₂ S] _t	0-200 µmol/l	Si(OH) ₄ , Fe, Mn	Non	np	np	>2500	Sources hydrothermales	<i>Sakamoto-Arnold et al., 1986; Johnson et al., 1986b; Johnson et al., 1988; Johnson et al., 1994</i>
MCA-2000	L: Ocean Res. Inst. (Japan)	Colorimétrie CFA	[H ₂ S] _t	0-40 µmol/l	Si(OH) ₄ ,	Oui	1120xØ350	60 kg	>2000	Sources hydrothermales	<i>Gamo et al., 1994</i>
SUAVE (Submersible System Used to Asses vented Emissions)		Colorimétrie CFA	[H ₂ S] _t		Fe, Mn	Non	np	np	np	Sources hydrothermales	<i>Tunnicliffe et al., 1997; Embley et al., 1998; Urcuyo et al., 2003</i>
ALCHIMIST (Analyseur Chimique In Situ)	L: IFREMER (France)	Colorimétrie FIA	[H ₂ S] _t	0-80 µmol/l	NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻	Non	325x180x291 + Ø120x661 + Ø192x580	54 kg	6000	Sources hydrothermales	<i>Le Bris et al., 2000; Desbruyeres et al., 2001; Alain et al., 2004; Le Bris et al., 2003; Le Bris et al., 2005; Le Bris et al., 2006</i>
CHEMINI (Chemical Miniaturized Analyzer)	L: IFREMER (France)	Colorimétrie FIA	[H ₂ S] _t	0-400 µmol/l	NH ₄ ⁺ , Fe, Si(OH) ₄ , NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻	Oui	120x140 + Ø140x264	np	np	S. hydrothermales	<i>Vuillemin et al., 2005, Vuillemin et al., 2007 http://www.ifremer.fr</i>
ISUS (In Situ Ultraviolet Spectrophotometer)	L: MBARI (USA)	Spectrophoto métrie UV	HS ⁻	0-400 µmol/l	NO ₃ ⁻ , Br ⁻	Oui	Ø127x440	5.15 kg	2000	Marges continentales, Sources hydrothermales	<i>Johnson and Coletti, 2002</i>
ProPS	E: TriOS GmbH (Germany)	Spectrophoto métrie UV	HS ⁻	0.03 µmol/l – 1.9 mmol/l	NO ₃ ⁻ , pH	np	Ø68x520	5 kg	6000	Eaux de surface, eaux profondes, profils,	<i>http://www.trios.de</i>
Shallow Water Hydrogen Sulfide Micro-sensor	E: AMT GmbH (Germany)	Ampérométrie	H ₂ S	2 µmol/l - 1.5 mmol/l	T, pH, Pressure	Oui	Ø48x440	1 kg	100	Eaux de surface	<i>http://www.amt-gmbh.com; http://www.aquams.com</i>
Hydrogen Sulfide Sensor	E: Unisense (Denmark)	Ampérométrie	H ₂ S	2 µmol/l - 5 mmol/l	np	Non	Ø11x110			Colonne d'eau, sédiments	<i>Borum et al., 2005 http://www.unisense.com</i>
DS Sensor for <i>in situ</i> Sediment Profiling	E: Challenger Oceanic (UK)	Potentiométrie	S ²⁻	5 µmol/l - 6 mmol/l	pH	Oui	Ø35x300	1 kg	6000	S. hydrothermales, flux biogéochimiques	<i>http://www.challengeroceanic.com</i>
<i>In situ</i> electrochemical analyzer (ISEA)	C: AIS (US)	Voltammétrie	[H ₂ S] _t	np	Fe, Mn, O ₂ , FeS, S ₀	Oui 4 jours	np	np	6000	Études biogéochimiques	<i>Luther et al., 2007</i>

III.3. Les capteurs autonomes *in situ* pour la mesure des différentes formes de sulfures

de Fuca montrant généralement une très faible exposition de certains organismes au fluide hydrothermal et aux ions sulfure (Urcuyo *et al.*, 2003).

A la différence de ses prédécesseurs, le système d'analyse spectrophotométrique de l'Alchemist (Analyseur CHIMique *In situ*) est basé sur la technique d'injection en flux (FIA). Il constitue l'adaptation aux grandes profondeurs de la détection du sulfure. Il permet la mesure *in situ* de la concentration totale en sulfure simultanément avec celle des ions nitrate et nitrite (N + N) et du fer (II) dans les environnements hydrothermaux profonds (Le Bris *et al.*, 2000).

Il se compose de trois modules (un module électronique, un module spectrométrique et un module hydraulique) et d'une partie dédiée à l'échantillonnage (Figure III.9 et Figure III.10). La méthode d'analyse utilisée est la méthode spectrophotométrique et le détail des *manifolds* est schématisé dans la Figure III.10.

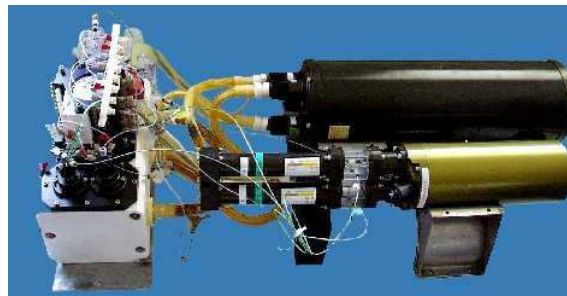


Figure III.9 : L'Alchemist

Le déploiement de l'Alchemist est effectué grâce au ROV (Remotely Operated Vehicle) VICTOR 6000, et aux submersibles Nautille et Alvin. En profondeur et *in situ*, la précision est estimée à 1.1 % et la limite de détection à 0.8 $\mu\text{mol/l}$.

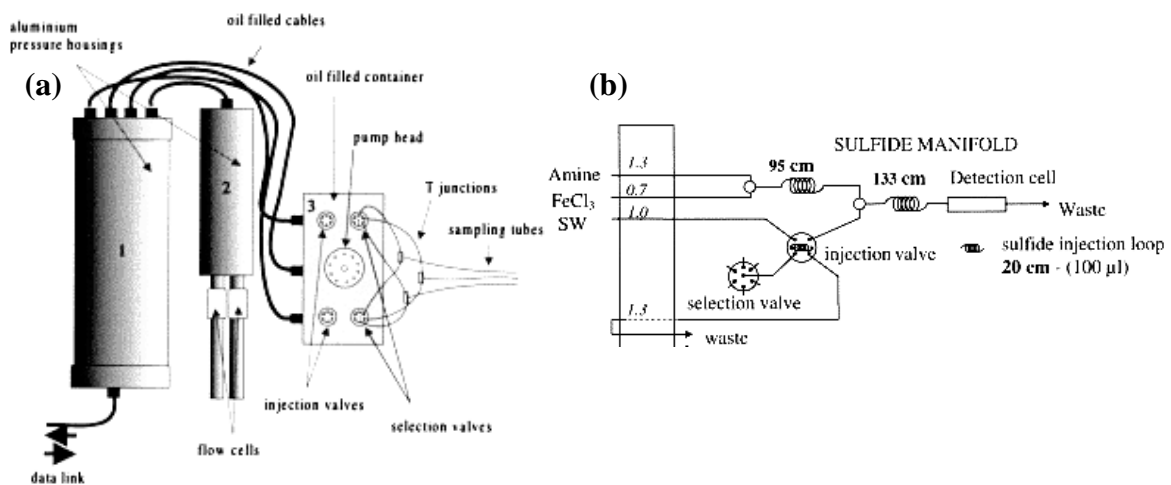


Figure III.10 : (a) Schéma de principe (b) Manifold pour la mesure de $[\text{H}_2\text{S}]_t$ (Le Bris *et al.*, 2000).

III. Les capteurs chimiques *in situ* pour la mesure des sels nutritifs et des sulfures

La *Figure III.11* illustre la variabilité des concentrations mesurées sur le site hydrothermal Lucky Strike en différents points d'un assemblage d'organismes hydrothermaux sur une distance de moins d'un mètre. L'évolution de la concentration en sulfure est corrélée avec les variations de température et inversement corrélée à celles du nitrate (*Le Bris et al., 2000*).

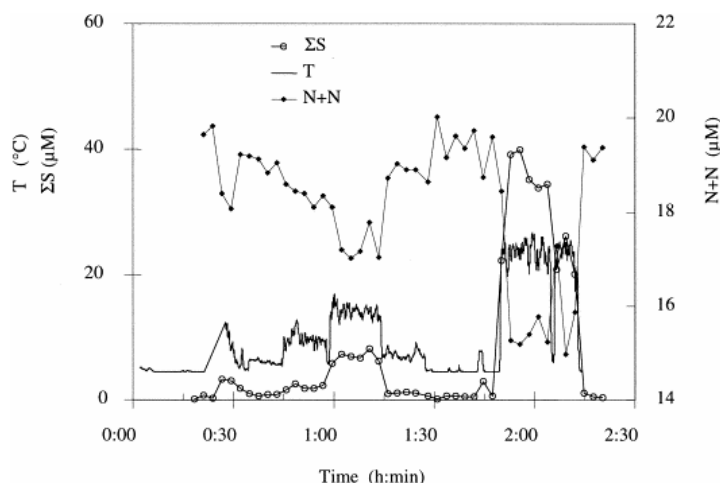


Figure III.11 : Séries de données obtenues grâce à l'Alchimist sur le site Lucky Strike : sulfure total $[H_2S]_t$, température et nitrate + nitrite (N + N) (*Le Bris et al., 2000*).

Cet analyseur a ainsi contribué à l'étude des variations de l'environnement chimique des communautés des sources hydrothermales profondes (*Desbruyères et al., 2001 ; Le Bris et al., 2003; Alain et al., 2004; Le Bris et al., 2005; Le Bris et al., 2006*).

Suite au développement de l'ALCHIMIST, une nouvelle génération d'analyseurs basé sur la même technique de mesure a récemment vu le jour à Ifremer, le CHEMINI : Chemical Miniaturized Analyzer (*Figure III.12*) (*Vuillemin et al., 2007*). Il a été testé avec succès sur le site de Lucky Strike pendant la campagne MoMARETO en août 2006.



Figure III.12 : Le CHEMINI version eaux profondes. (*Vuillemin et al., 2007*).

Les analyseurs utilisant la détection par spectrophotométrie dans le visible permettent l'obtention de données de très bonne qualité, avec une très bonne précision. Par ailleurs ils permettent une calibration *in situ* régulière pour éviter toute dérive. Mais ils nécessitent un apport de réactifs et de solutions standard qui limite leur autonomie. Ils ne donnent pas accès à des données de haute résolution spatiale et temporelle car la réaction peut être longue et il est nécessaire de prélever des échantillons. Cet appareillage est donc souvent encombrant et lourd. Il est difficile d'envisager de les installer sur des véhicules autonomes profilant comme les planeurs qui possèdent une très faible charge utile.

b. Spectrophotométrie UV

L'ISUS (*In Situ* Ultraviolet Spectrophotometer) est un spectrophotomètre qui permet de mesurer directement (sans réactions) *in situ* la concentration en hydrogènesulfure (HS^-), en nitrate (NO_3^-) ainsi que la concentration en bromure (Br^-) grâce aux différentes absorptions dans l'ultraviolet de ces éléments (*Figure III.13*). Il peut être utilisé à très haute résolution temporelle et spatiale (1 mesure par seconde et 5 mm) sur de longues périodes (*Johnson and Coletti, 2002*).

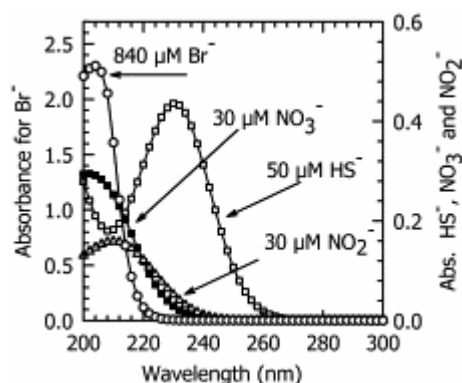


Figure III.13 : Spectres d'absorption UV typiques en eau de mer de Br^- , NO_3^- , NO_2^- et HS^- (Johnson and Coletti, 2002).

L'ISUS a été utilisé pour mesurer la concentration en sulfure sur la marge continentale de Monterey Bay à une profondeur de 960 m, en utilisant le ROV VENTANA pour mesurer la concentration en hydrogènesulfure à l'interface eau-sédiment avec une résolution spatiale de 1 cm. Le spectre UV observé à la surface des sédiments est très similaire au spectre de HS^- .

Actuellement un spectrophotomètre de ce type est commercialisé par l'entreprise TriOS GmbH (ProPs, voir *Tableau III.2*).

Les spectrophotomètres UV présentent l'avantage de ne pas utiliser de réactifs et de permettre la détection de plusieurs paramètres en même temps. Mais ils sont sensibles à la température et à la matière organique particulaire et dissoute. Une mesure du pH en parallèle est également nécessaire car seul l'hydrogénosulfure est mesuré par cette méthode. Enfin l'appareil est sensible aux biosulfures.

c. Potentiométrie

Les capteurs potentiométriques sont basés sur la mesure de potentiels d'équilibre sans consommation de l'analyte et sont donc très utiles pour la détermination *in situ* de paramètres chimiques.

La potentiométrie est la première méthode à avoir été utilisée *in situ* en milieu marin pour la mesure des ions sulfure (Revsbech *et al.*, 1983). Les profils obtenus au niveau du biofilm d'un étang hyper-salé Solar Lake (Sinaï) ont montré que les ions sulfure n'étaient présents dans la zone euphotique que la nuit à des concentrations proches de 50 $\mu\text{mol/l}$ (Revsbech *et al.*, 1983).

Gundersen *et al.* (1992) ont ainsi décrit la présence d'une très importante couche (>1 cm) de bactéries filamenteuses oxydant le soufre, *Beggiatoa* spp., à 2000 m de profondeur proches des sources hydrothermales du Bassin de Guyamas dans le Golfe de Californie. La mesure de l'oxygène dissous, du pH et des ions sulfure dans les sédiments proches des sources a montré une circulation à petite échelle des fluides hydrothermaux autour des tapis bactériens augmentant l'apport en sulfure et oxygène. Le même type d'électrodes a été utilisé pour caractériser les sédiments en mesurant les profils de concentrations en sulfure dans le biofilm bactérien de l'île de Texel (Visscher *et al.*, 1991). Sur le même principe, le capteur développé par Ding *et al.* (2001) a permis de décrire les concentrations en H_2 dissous et H_2S dans les fluides très chauds des sources hydrothermales sur le site de Main Endeavour (Juan De Fuca Ridge).

La société Challenger Oceanic (UK) commercialise un capteur potentiométrique, le DS Sensor, pour la mesure des profils de concentrations en sulfure dans les sédiments (Tableau III.2).

La potentiométrie est une méthode simple et rapide qui ne nécessite pas de réactifs. La résolution spatio-temporelle des données est donc très bonne. Par ailleurs, la gamme de concentrations pour laquelle la réponse reste linéaire est très large. Les effets de la température sont limités et modélisables grâce à la relation de Nernst. Son utilisation implique un appareillage peu encombrant et peu consommateur d'énergie. Mais seuls les ions S^{2-} sont détectés. La précision est donc limitée dans des milieux au pH alcalin (Chapitre II). Par ailleurs la réponse est logarithmique, il est donc nécessaire de

posséder un voltmètre très précis car une légère variation de potentiel implique une forte variation de concentration. La mesure du pH en parallèle est également fondamentale pour calculer la concentration en sulfure total. Enfin, il existe une possible dérive du signal lors des mesures sur le long terme.

d. Ampérométrie

Une autre méthode mono-spécifique est utilisée *in situ* : la détection ampérométrique de H₂S via le couple hexacyanoferrate (II) / hexacyanoferrate (III). *Jeroschewski et al. (1996)* et *Kuhl et al. (1998)* ont développé ce principe de détection ampérométrique pour la détection du H₂S dissous basé sur le principe de l'électrode de Clark (*Chapitre II*). Cette méthode nécessite également de connaître le pH pour convertir la concentration d'H₂S en concentration totale de sulfure (*Kühl and Steuckart, 2000*).

Borum et Pedersen (2005) ont donc utilisé la forme commerciale (Unisense) de cette électrode pour examiner la dynamique du soufre dans les méristèmes et rhizomes de l'espèce d'algue tropicale *Thalassia testudinum* dans trois différents sites de Floride. Ils ont ainsi évalué le rôle des sulfures dans les épisodes de forte mortalité. Le même principe d'électrode a été utilisé pour étudier les sédiments des sources hydrothermales à Milos en Grèce (*Wenzhofer et al., 2000*) Il a permis de monter une très forte augmentation de la concentration en H₂S (jusqu'à 900 µmol/l) sous la zone oxygénée. Par ailleurs les effets à court terme de la température sur le cycle du soufre dans un lac hyper-salé (Solar Lake, Egypte) ont été étudiés par *Wieland and Kuhl (2000)*. Enfin *De Beer et al. (2006)* ont mesuré *in situ* des micro-profil de sulfures dans les sédiments du volcan de boue Hakon Mosby associé à des émissions de fluides riches en méthane montrant une concentration inférieure à 10 mmol/l.

L'ampérométrie est une méthode facile à mettre en oeuvre et qui ne nécessite pas de réactifs. Elle permet donc l'obtention de données avec une bonne résolution spatiale et temporelle. Mais la réponse est fortement dépendante de la température et la gamme des concentrations mesurées reste limitée. Enfin seuls le H₂S est mesuré par cette méthode, il est donc important d'envisager une mesure du pH en parallèle.

e. Voltammétrie

Plusieurs techniques de voltammétrie avec des électrodes au mercure existent pour mesurer les sulfures dans les eaux naturelles (*Buffle et Horvai, 2000*). *Brendel et Luther (1995)* ont développé une micro-électrode en or amalgamée pour la détermination du fer, du manganèse, de l'oxygène dissous et du soufre réduit. Cette électrode a permis l'acquisition de profils de concentrations dans les sédiments avec une résolution

inférieure au millimètre. Le diamètre de l'électrode d'or est de l'ordre de 100 μm . Par la suite *Luther et al. (1999)* ont développé l'analyse du manganèse, du fer et des sulfures totaux *in situ* grâce à un micro-profileur monté sur un ROV et un potentiostat embarqué. La mesure est généralement réalisée par voltammétrie linéaire (Linear Sweep Voltammetry, LSV) avec une vitesse de balayage de 200 mV/s ou voltammétrie à vague carrée (Square Wave Voltammetry SQV). La limite de détection pour HS^- est inférieure à 0.2 $\mu\text{mol/l}$.

La mesure voltammétrique permet également d'acquérir des données sur les conditions physico-chimiques dans lesquelles se développent les organismes vivants dans les environnements extrêmes, en mesurant simultanément les formes complexées de sulfure (FeS_{aq} ou polysulfures) (*Luther et al., 2001a and b*). Il a été possible de réaliser la spéciation du fer et des sulfures au niveau des sources hydrothermales de l'East Pacific Rise (9°50'N). Des différences significatives en concentrations d'oxygène, de fer et de sulfures ont été déterminées en fonction des différents micro-habitats (*Figure III.14*).

La quantification du soufre élémentaire (S^0), de l'hydrogénosulfure (HS^-) et des polysulfures (S_x^{2-}) est possible en voltammétrie à très forte vitesse de balayage (1000 mV/s) grâce aux différences de nature nucléophile de ces éléments (*Rozan et al., 2000*). Ainsi la spéciation du soufre réduit a pu être réalisée *in situ* dans les sédiments, les biofilms microbiens et les eaux de sources hydrothermales avec une limite de détection inférieure à 0.2 $\mu\text{mol/l}$ pour les différentes formes de soufre réduit (*Luther et al., 2001b; Glazer et al., 2002*).

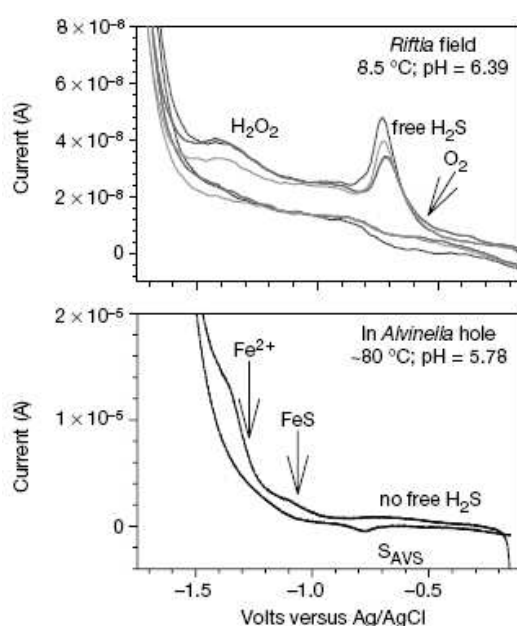


Figure III.14 : Voltammogrammes obtenus dans l'environnement de différentes espèces animales : Riftia et Alvinella (Luther et al., 2001a)

Finalement, la méthode voltammétrique a été utilisée pour étudier la zone suboxique de la Mer Noire en réalisant des mesures de concentrations du soufre total (-II) *in situ* (Glazer *et al.*, 2006a; Glazer *et al.*, 2006b). Une comparaison de cette méthode avec les méthodes classiques de mesure du sulfure d'hydrogène a permis de valider ces résultats (Figure III.15).

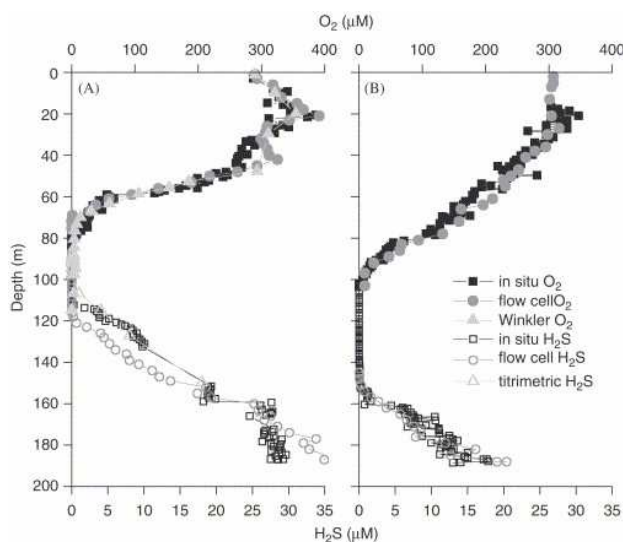


Figure III.15 : Profils de concentrations en oxygène et sulfure d'hydrogène dissous obtenus par différentes méthodes d'analyse (Glazer *et al.*, 2006a)

La voltammétrie sur électrode d'or amalgamé ne nécessite pas de réactifs et permet l'obtention de données avec une bonne résolution spatio-temporelle. Du fait de la présence de mercure en surface, on observe un large domaine d'électroactivité. La détection de plusieurs espèces simultanément est donc possible. Mais il est nécessaire d'employer du mercure et de reconditionner régulièrement la surface de l'électrode.

III.3.2. Les mesures autonomes *in situ*

Suite au développement de l'analyseur *in situ* ALCHIMIST, un premier prototype de spectrophotomètre visible autonome, Chemini (CHEmical MINIaturised analyser) version eaux profondes, a été développé dans le cadre du projet européen Exocet-D pour le monitoring du fer et des sulfures (Vuillemin *et al.*, 2007). Sa validation technique avec la version mesurant le fer et celle mesurant le sulfure total a été testée pendant la campagne Momareto. La version fer est actuellement déployée pour une durée de deux ans sur le site Lucky Strike (avec une cadence de 8 mesures par jour). Pour la mesure des sulfures la faible stabilité des standards de mesure semble être la limite principale à une application à long terme avec calibration (Le Bris *et al.*, 2000).

III. Les capteurs chimiques *in situ* pour la mesure des sels nutritifs et des sulfures

Le spectrophotomètre UV ISUS a permis de mesurer de façon autonome les hydrogénosulfures dans la Baie de Monterey (US) ainsi que dans le Bassin de Guyamas (*Stakes et al., 2003; Plant et al., 2007*). Mais peu de données *in situ* à long terme sont actuellement publiées.

Les premières mesures de sulfure dans les fluides hydrothermaux très chauds ont été réalisées par potentiométrie sur le champ de Main Endeavour (Juan de Fuca Ridge) par *Ding et al.* (2001). Ce groupe a par ailleurs déployé des capteurs sur plusieurs jours sur des zones colonisées par certains organismes hydrothermaux (12 jours, voir *Figure III.16*) (*Seyfried, 2004*) ; (*Shank et al., 2006*).

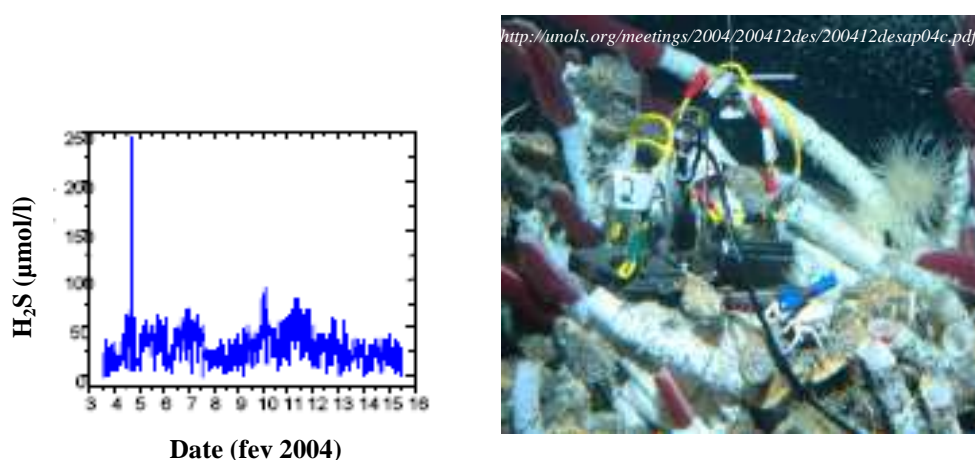


Figure III.16 : Déploiement du capteur potentiométrique H_2S sur le site EPR 9°50' N, Cruise AT-11-7 (*Seyfried, 2004*).

Les microprofileurs équipés d'électrodes H_2S ampérométriques opèrent de façon autonome sur des supports indépendants de façon à s'affranchir des perturbations causées par le ROV ou le submersible (*Wenzhofer et al., 2000; De Beer et al., 2006*). Mais à notre connaissance il n'a pas été publié de données sur du long terme. Un tel déploiement fait partie du projet de développement d'observatoires européens pour les eaux profondes (ESONET NoE) mais la durée de vie limitée de ces électrodes (*Jeroschewski et al., 1996*) pourra restreindre le temps de mesure.

Un capteur autonome voltammétrique a été développé par la société Analytical Instrument Systems (*Cowen et al., 2005; Luther et al., 2007*). Des mesures sur plusieurs jours obtenues près d'un champ de vers *Riftia pachyptila* grâce à cet appareil ont été récemment publiées (*Figure III.17*) montrant la coexistence d' O_2 et H_2S dans leur environnement. D'autres mesures de H_2S ont été réalisées grâce au même type d'appareillage adapté sur un système profilant pour étudier la variabilité des paramètres

III.3. Les capteurs autonomes *in situ* pour la mesure des différentes formes de sulfures

rédox dans les eaux hypoxiques/anoxiques de la Baie de Chesapeake aux Etats-Unis (Lewis *et al.*, 2007).

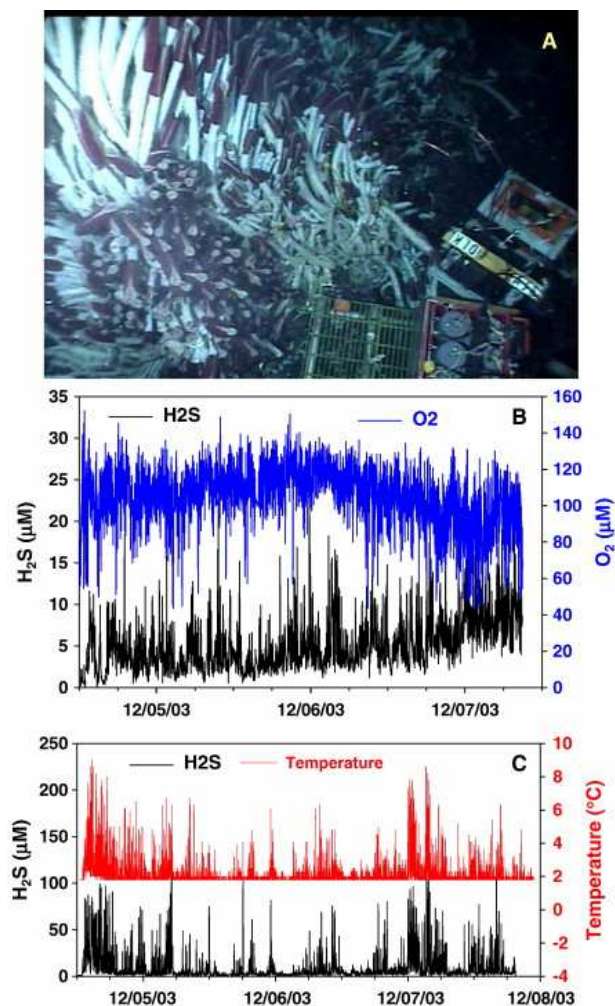


Figure III.17 : (A) Déploiement des électrodes avec le capteur ISEA près du champ de *Riftia pachyptila* sur le site TICA, Décembre 2003. (B) Données d' O₂ et H₂S obtenues par ces électrodes durant le déploiement (C) Données d'H₂S d'une autre électrode comparées à la température durant le déploiement (Luther *et al.*, 2007).

III.4. Les capteurs autonomes *in situ* pour la mesure des sels nutritifs

III.4.1. Les capteurs autonomes

Bien que seul le silicate nous intéresse directement pour cette étude, les trois principaux sels nutritifs (silicate, phosphate et nitrate) utilisés en océanographie ont fait l'objet de cette recherche bibliographique car ces trois sels sont souvent indissociables et habituellement analysés avec le même appareil de mesure. Nous avons toutefois orienté notre synthèse vers la mesure des ions silicate (gamme de concentration, mesures à long terme...).

a. AN AIS : Autonomous Nutrient Analyzer In-situ

L'analyseur chimique de sels nutritifs ANAIS développé au LEGOS permet de mesurer simultanément les nitrate, silicate et phosphate. Cet instrument autonome est adapté au véhicule YOYO, profileur *eulérien* développé par le LODYC (Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie) dans le cadre du projet européen MAST III « YOYO 2001 : L'Odyssée de l'Océan ». Le véhicule YOYO transite le long d'un câble tendu entre 1000 mètres de profondeur et la surface avec une autonomie de 400 cycles de montée-descente. Ce véhicule est également muni de plusieurs autres capteurs bio-optiques, biologiques, physiques et chimiques.

AN AIS mesure les nitrate, silicate et phosphate. Cet instrument est autonome *in situ* et capable d'effectuer des mesures en pression entre 0 et 1000 m de profondeur (Vuillemin *et al.*, 1999; Thouron *et al.*, 2003).

L'analyseur ANAIS représenté par la *Figure III.18* est un ensemble de :

- 3 capteurs chimiques (nitrate, silicate, phosphate) composés de:
 - un *manifold* où se déroule la réaction chimique comportant un circuit gravé maintenu à une température constante entre 20° et 25°C par une résistance chauffante intégrée dans le *manifold*,
 - un colorimètre dans une longueur d'onde caractéristique de l'élément étudié intégré au *manifold*,
 - deux plaques de serrage assurant l'étanchéité du *manifold* ainsi que la fixation des pompes (pompes solénoïdes).
- un container en équipression (utilisation de membranes à déroulement) dans lequel les 3 capteurs décrits ci dessus sont fixés.
- un ensemble de poches pour le stockage des réactifs et des solutions standards.
- un jeu de cartes électroniques assurant le fonctionnement des capteurs et le stockage des données (1 carte par sel), la réception des ordres de commande transmis par un

III.4. Les capteurs autonomes *in situ* pour la mesure des sels nutritifs

cerveau central extérieur (ex : le YOYO) et la transmission des données vers un cerveau central extérieur (une seule carte dite carte maître).

Le dispositif analytique offre une reproductibilité de mesure de l'ordre de 1%, de très bonnes calibrations et des résultats similaires à ceux obtenus avec une chaîne colorimétrique Technicon (appareillage classique de laboratoire).

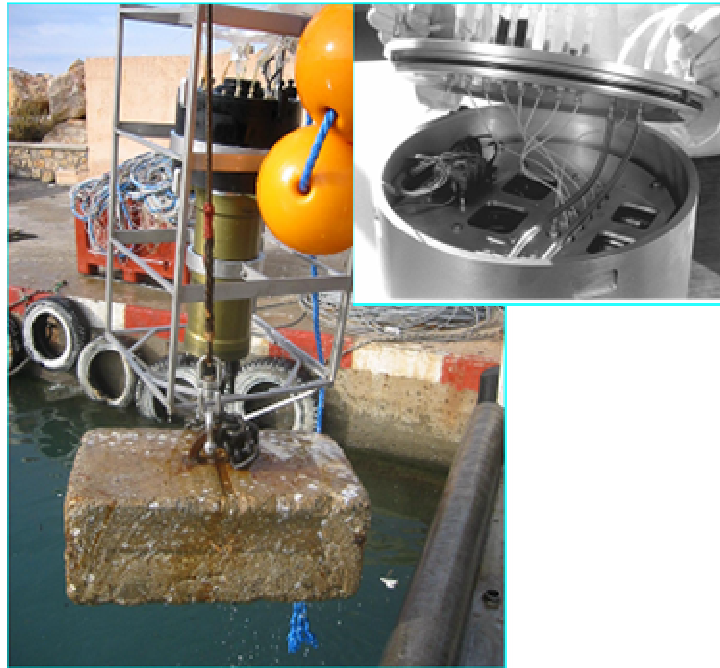


Figure III.18 : ANAIS déployé seul dans le cadre du monitoring côtier à la station SOLA (Banyuls sur Mer)

Ce capteur (version Nitrate seul) a été testé en 2003 au large de l'Argentine dans le cadre du programme CLIVAR/Confluence sur un véhicule YOYO de subsurface. Les objectifs scientifiques s'orientaient autour de deux axes : suivre le transport du courant des Malouines à 41°S avec une ligne de mouillages de courantomètres sous une trace du satellite altimétrique JASON et étudier les variations des caractéristiques des Eaux Antarctiques Intermédiaire dans le bassin argentin. Ce déploiement a permis d'obtenir un total de 28 profils de concentration en nitrate avec deux calibrations par profil (à 80 m et 800 m de profondeur). Ces résultats sont les premiers profils de concentrations en nitrate obtenus de façon autonome à de telles profondeurs (*Figure III.19*).

III. Les capteurs chimiques *in situ* pour la mesure des sels nutritifs et des sulfures

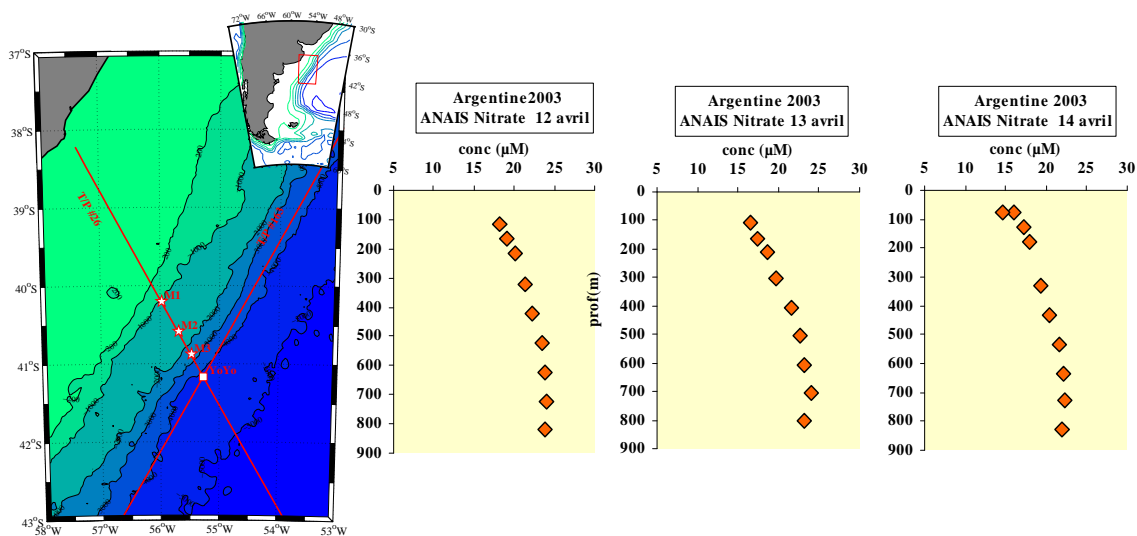


Figure III.19 : Profils de nitrate obtenus au large de l'Argentine par l'analyseur ANAIS (Thouron et al., 2006a; Thouron et Garçon, 2006b)

Le capteur a également été déployé à la station SOLA (Service d'Observation du Laboratoire Arago) de Banyuls sur Mer en mer Méditerranée de 2003 à 2005. La densité de mesures obtenue (4 analyses par jour) a permis de décrire la variabilité diurne des très faibles concentrations de nitrate de la zone ($< 2\mu\text{mol/l}$).

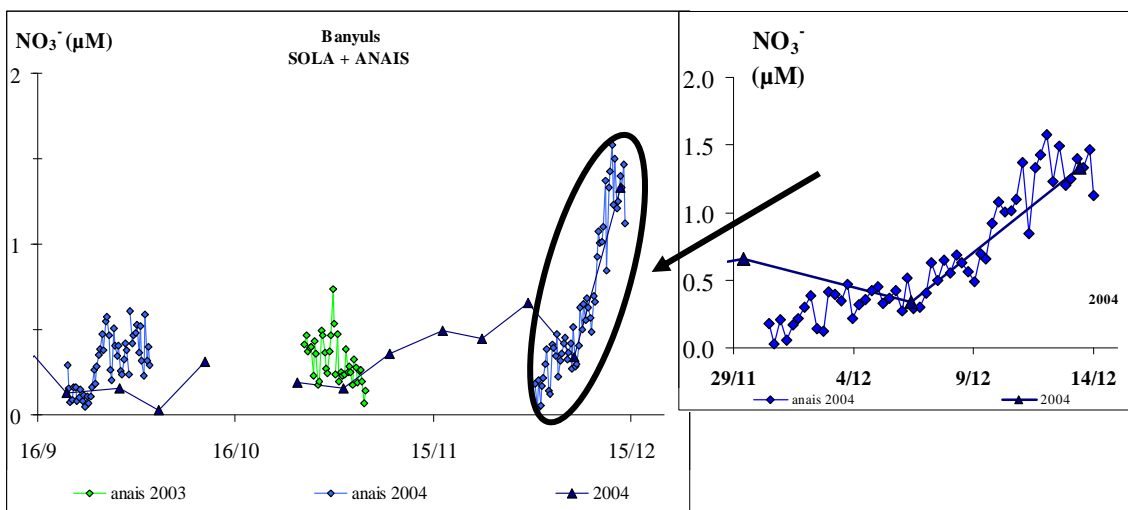


Figure III.20 : Variabilité diurne des concentrations en nitrate à la station côtière SOLA obtenue avec ANAIS en 2003 et 2004, comparée aux mesures hebdomadaires réalisées dans le cadre du programme SOMLIT (Service d'Observation en Milieu Littoral) (Thouron et al., 2006a).

b. Les autres analyseurs spectrophotométriques

De nombreuses adaptations des méthodes colorimétriques classiques pour la mesure des ions nitrate (réduction sur cadmium en nitrite), phosphate et silicate (complexés avec des ions molybdates) ont été développées pour une analyse *in situ*. Plusieurs de ces instruments sont maintenant disponibles commercialement. Le principe de base est un assemblage de pompes, valves, *manifold* et détecteur colorimétrique qui peuvent être combinés de façon à mesurer plusieurs analytes en parallèle. La plupart des systèmes permettent une calibration *in situ* régulière grâce à la mesure d'un blanc et d'un standard (Buffle and Horvai, 2000 ; Varney, 2000). Daly et al. (2004) ont répertorié les différents capteurs chimiques et biologiques à long terme en milieu océanographique.

Nous avons, dans un premier temps, répertorié l'ensemble des capteurs existants pour la mesure du nitrate, phosphate et silicate dans les milieux environnementaux. Le *Tableau III.3* présente les caractéristiques techniques des capteurs de sels nutritifs adaptés à l'analyse autonome *in situ* en milieu marin. Ce travail a pu être effectué grâce à l'aide d'un stagiaire de 1^{re} année IUT de Perpignan, Damien Plismy en Août 2005 (Plismy, 2005), puis réactualisé ces derniers mois.

Les principales caractéristiques retenues sont : les éléments mesurés, le fonctionnement *in situ*, le milieu marin, le type de détection, la profondeur *in situ* et les gammes de concentrations.

Un certain nombre de capteurs se dégagent de cette étude de par leurs caractéristiques techniques (et notamment leur résistance aux fortes pressions) et leur précision. Parmi les plus performants on distingue pour les capteurs expérimentaux, le Digiscan et ANAIS alors que parmi les capteurs commercialisés le NAS-3X, l'YSI 9600, l'ISUS et le SubChemPack Analyzer semblent les mieux adaptés à nos contraintes techniques. Tous ces capteurs répondent plus ou moins à la demande instrumentale *in situ* en océanographie de par leurs caractéristiques majeures.

Les appareils commerciaux ont une précision de l'ordre de 2 à 3 % et une sensibilité médiocre (sauf le SubChemPack Analyzer qui a une sensibilité de l'ordre du nanomolaire). Les capteurs expérimentaux ont quant à eux une précision de l'ordre de 1 % et une sensibilité élevée. Un autre aspect à prendre en compte est la résistance à la pression et donc la profondeur à laquelle les appareils peuvent fonctionner. Très peu de capteurs peuvent résister à une pression de 100 bars et atteindre les 1000 mètres de profondeur. Seuls ANAIS, ISUS (allant respectivement à 1000 et 2000 mètres de fond), DPA (4500 m), ALCHIMIST (6000 m) et CHEMINI (6000 m) atteignent de grandes profondeurs.

Le Scanner (Johnson et al., 1986a) est à l'origine de la première génération de ce type de capteur. Il a permis de mesurer le silicate en tant que traceur des fluides

hydrothermaux à grande profondeur à plusieurs reprises (*Johnson et al., 1986b; Johnson et al., 1994*).

Floch et al. (1998) ont utilisé un analyseur de même type que l'Alchemist pour la mesure du silicate avec une limite de détection de l'ordre de 0.3 $\mu\text{mol/l}$ dans les eaux côtières de la Baie de Brest.

Les instruments NPA et DPA de Systea peuvent mesurer jusqu'à 4 éléments (*Tableau III.3*). Les profondeurs maximales de ces deux instruments sont respectivement de 10 et 4500 mètres. Leur endurance sur des mouillages peut être supérieure à un mois en fonction du nombre d'analyses effectuées. Les Nas-3X et EcoLAB ont une limite de détection pour le silicate de 0.06 $\mu\text{mol/l}$. La durée maximum des mesures pour ce sel est de 2 mois. Sa relativement longue cuve de mesure lui confère une limite de détection inférieure aux autres capteurs (0.01 $\mu\text{mol/l}$). Le capteur développé par le MBARI initialement nommé Digiscan est commercialisé sous le nom de YSI 9600 et permet de mesurer principalement le nitrate.

Le projet MOCEAN (Multi-disciplinary Ocean Sensor for environmental Analysis and Networks) a par ailleurs permis de développer une nouvelle génération d'analyseurs SubChemPak miniatures pour les ions nitrate, nitrite et phosphate sur des mouillages du canal de Santa Barbara et dans la Baie de Narragansett (US) (*Spada et al., 2007*). Mais à ce jour aucune caractéristique technique et aucune donnée n'ont été publiées.

A ce jour la plupart des analyseurs *in situ* autonomes produisant des données sur le long terme mesurent principalement le nitrate. Certains analyseurs colorimétriques ont été déployés pendant plus de 4 mois. Ces systèmes ont été utilisés pour mesurer l'impact des ondes planétaires sur l'advection de nutriments de la subsurface vers la zone euphotique, et par conséquent leur impact sur les communautés phytoplanctoniques (*Sakamoto et al., 2004*).

Il ne faut pas perdre de vue que peu d'appareils effectuent la mesure des trois sels nutritifs en même temps et que rares sont ceux qui peuvent descendre à de grandes profondeurs. Les sociétés commercialisant les appareils restent en étroite collaboration avec les équipes de recherche pour améliorer les capteurs. Les capteurs existants sont donc en constante évolution : mesures multiparamétriques, amélioration de leur robustesse, leur fiabilité, leur autonomie sur le long terme.

Nous retiendrons que la colorimétrie est la seule technique employée pour la mesure du silicate bien que pour la mesure du nitrate d'autres méthodes ont été décrites et largement utilisées *in situ* : en profondeur comme la spectrophotométrie UV avec ISUS (*Johnson et Coletti, 2002*) ou dans les sédiments comme les biocapteurs Unisense (*Larsen et al., 1997*) ou encore avec des électrodes sélectives pour des concentrations plus fortes dans les eaux de surface continentales (*Le Goff et al., 2003; Muller et al., 2003; Johnson et al., 2007*).

Tableau III.3 : Caractéristiques techniques des capteurs de sels nutritifs adaptés à l'analyse autonome in situ en milieu marin, gamme de concentrations pour le silicate (Plismy, 2005; Thouron et Garçon, 2006).

Nom	L: Lab. E : Entreprise	Mode de Détection	Eléments	Conc. Si(OH) ₄ µmol/l	Autres mesures	Auto- nomie	taille (mm)	Poids dans l'air	Prof. max. (m)	Applications	Sources
ANAIS Autonomous Nutrient Analyzer In-situ	L : LEGOS	Colorimétrie FIA inverse	Si(OH) ₄ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	0-150	non	1 mois	Ø320x1000	50 kg	1000	Océan ouvert, côtier	Vuillemin R, 1999 ; Thouron et al., 2003
SCANNER Submersible Chemical Analyser	L: MBARI (USA)	Colorimétrie CFA	Si(OH) ₄ ,	0-800	[H ₂ S] _t , Fe, Mn	non	np	np	>2500	Sources hydrothermales	Sakamoto-Arnold et al., 1986; Johnson et al., 1986b; Johnson et al., 1988; Johnson et al., 1994
MCA-2000	L: Ocean Res. Inst. (Japan)	Colorimétrie CFA	Si(OH) ₄ ,	0-120	[H ₂ S] _t	Oui	Ø350x1120	60 kg	>2000	Sources hydrothermales	Gamo et al., 1994
NAS-3X MicroLab EcoLab	E: EnviroTech LLC	Colorimétrie CFA	Si(OH) ₄ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	0-120	np	Oui 1 à 2 mois	Ø246x799 max	27 kg max	250	Estuaires, côtier	http://www.n-virotech.com/
DPA/NPA (Deep-sea / Nutrient Probe Analyzer)	E : Systea (Italie)	Colorimétrie	Si(OH) ₄ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	np	Fe	1 mois	Ø320x1220	36 Kg	10 (Si) - 4500	Océan ouvert, côtier	http://www.systea.it
APP 4004	E: Me Grisard GmbH (All.)	Colorimétrie	Si(OH) ₄ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	<1000	non	1-2 mois	np	8 kg	7	Estuaires, côtier	http://www.me-grisard.de/
SubChemPak Analyzer	E: SubChem Systems, Inc/ Wet Labs	Colorimétrie FIA	Si(OH) ₄ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	np	Fe		Ø 12x635	6 kg	> 200	Estuaires, côtier	http://www.subchem.com/pr od01.htm
ALCHIMIST (Analyseur Chimique In Situ)	L: IFREMER (France)	Colorimétrie FIA	NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻	np	[H ₂ S] _t	Non	325x180x291 + Ø120x661 + Ø192x580	54 kg	6000	Sources hydrothermales	Le Bris et al., 2000; Desbruyeres et al., 2001; Le Bris et al., 2003; Le Bris et al., 2005; Le Bris et al., 2006
CHEMINI (Chemical Miniaturized Analyzer)	L: IFREMER (France)	Colorimétrie FIA	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻	np	Fe, [H ₂ S] _t	Oui	120x140 + Ø140x264	4 kg	6000	Côtier, sources hydrothermales	http://www.ifremer.fr (Vuillemin et al., 2007)
ISUS (In Situ Ultraviolet Spectrophotometer)	L: MBARI (USA) E : Subatlantic	Spectrophotométrie UV	NO ₃ ⁻	np	Br ⁻ , HS ⁻	Oui	Ø127x440	5.15 kg	2000	Océan ouvert, côtier	Johnson and Coletti, 2002 Johnson et al., 2007
ProPS	E: TriOS GmbH (Germany)	Spectrophotométrie UV	NO ₃	np	HS ⁻ , pH	np	Ø68x520	5 kg	6000	Eaux de surface et profondes	http://www.trios.de
YSI 9600 / Digiscan	E : YSI Environmental L: MBARI (USA)	Colorimétrie FIA	NO ₃ ⁻	np	non	1 à 2 mois	Ø330x710	12.8 kg	60	Estuaires, côtier	www.yshydrodata.com

III.4.2. Les mesures de sels nutritifs obtenues sur les observatoires permanents

Les études biogéochimiques nécessitent des observatoires autonomes permanents, complets (équipé d'un maximum de capteurs) et fiables. Depuis quelques années plusieurs observatoires équipés de capteurs ont été développés. C'est le cas du projet LOBO (Land Ocean Observatory) dans le marais d'Elkorn Slough (USA) géré par le MBARI. Plusieurs capteurs autonomes de nitrate (ISUS) y sont implantés de façon à mesurer l'apport en azote du bassin versant dans l'océan côtier. Dans ce cadre une série de données de 2 ans et demi a pu être étudiée de façon presque continue (*Johnson et al., 2007*) montrant la très forte corrélation entre l'intensité des précipitations, la salinité et la concentration en nitrate.

Les bouées CEFAS équipées d'analyseur NAS-2E (ancienne version du NAS 3X) ont permis d'obtenir, en milieu côtier, de longues séries de données et notamment de concentrations en silicate (*Figure III.21*). Les déploiements ont été réalisés dans l'estuaire du Thames (Warp) et les données montrent de fortes variations en sels nutritifs (et principalement en silicate) dues aux cycles de marées et aux cycles saisonniers (*Kroger and Law, 2005b*).

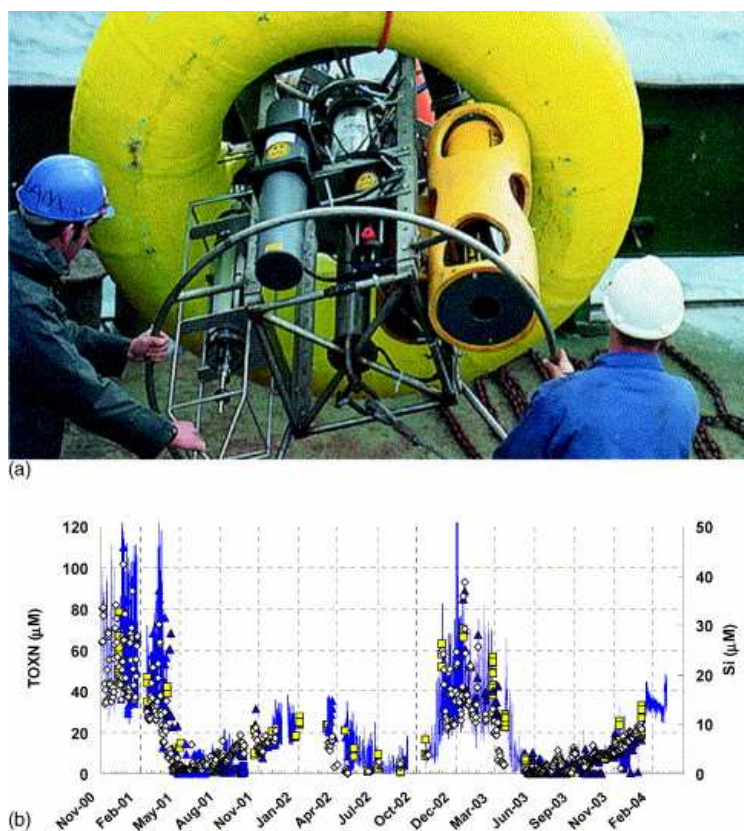


Figure III.21 : (a) Bouée CEFAS avec sa batterie de capteurs et instruments prête à être déployée (b) Données de l'analyseur de sels nutritifs NAS-2E (en bleu) et mesures de laboratoire collectées grâce à un échantillonneur (en blanc et jaune). Les données montrent une forte variation diurne et saisonnière des concentrations en silicate (*Kroger and Law, 2005b*).

Grunwald et al. (2007) ont installé une plateforme autonome en milieu côtier au nord de l'Allemagne (Otzumer Balje) équipée d'une pompe prélevant à 9 m de profondeur connectée à des analyseurs de sels nutritifs (nitrate, nitrite, phosphate, ammonium et silicate). Cette installation a permis l'obtention de données sur plusieurs semaines.

En France le réseau ROSLIT fédère notamment les stations MAREL (Mesures Automatisées en Réseau pour l'Environnement et le Littoral) en regroupant sur une base de données nationales les mesures de l'ensemble de ces réseaux locaux. Certaines de ces bouées sont maintenant équipées d'analyseurs en flux CHEMINI et fournissent des données en temps réel.

Ces observatoires sont principalement côtiers et permettent un accès plus ou moins régulier pour l'entretien des instruments. En ce qui concerne les analyseurs de silicate, seuls ceux installés en eaux peu profondes ou sur des bouées en surface ont permis d'acquérir de longues séries de données. Il faut maintenant imaginer des observatoires en milieu hauturier, plus hostile, pour étudier le changement climatique à l'échelle de l'océan global ouvert, mais pour cela de nouveaux capteurs fiables et robustes doivent être développés.

Conclusion

Le principe des analyseurs en flux permet d'envisager des mesures à long terme mais nécessite des réactifs et des standards stables ainsi qu'une ressource en énergie suffisante. Cependant, l'utilisation reste limitée aux milieux liquides à l'exclusion des milieux chargés en particules ou en colloïdes organiques qui caractérisent souvent l'environnement immédiat des communautés biologiques. Les systèmes en flux permettent une résolution spatiale et temporelle limitée, insuffisante pour les études à petite échelle. Par ailleurs leur temps de déploiement est limité par la consommation et la dégradation des réactifs. Enfin, leurs taille et poids les rendent difficilement maniables et embarquables sur certaines plateformes autonomes.

La méthode de détection des ions sulfure par spectrophotométrie UV semble intéressante car elle présente une très bonne résolution spatio-temporelle (1 seconde, 5 mm), pour la mesure du sulfure. Cet appareil doit encore faire ses preuves car trop peu de données sont disponibles comparé à son analogue pour la mesure des ions nitrate qui est actuellement commercialisé. Il existe une forte influence de la température qui, bien qu'elle soit modélisable, peut présenter un inconvénient pour la mesure des éléments chimiques dans les sources hydrothermales qui présentent une forte variation temporelle de la température. Enfin, le pH doit être mesuré en parallèle pour obtenir la concentration totale en sulfures dissous car seuls les hydrogénosulfures sont déterminés.

Un avantage la spectrophotométrie UV est qu'elle permet une mesure simultanée de plusieurs composés dans le même volume d'eau. Mais les mesures sont également fortement dépendantes de la turbidité. Il est important d'adapter des méthodes contre les bio-salissures pour envisager un déploiement pour du long ou moyen terme. La qualité des mesures est également fortement influencée par la matière organique présente *in situ*. La spectrophotométrie UV n'utilise pas de réactifs et procure des données de bien meilleure résolution spatiale et temporelle que les analyseurs chimiques en spectrophotométrie dans le visible. Il semble probable que des spectrophotomètres d'adsorption UV plus compacts et consommant moins d'énergie seront développés avec des diodes adaptées aux spectres UV. Il serait alors possible d'adapter ces capteurs aux planeurs et de les déployer pour des durées plus longues (Prien, 2007).

Les méthodes électrochimiques permettent une mesure perturbant très peu le milieu en raison du faible encombrement des électrodes et de l'appareillage. De plus elles ne nécessitent pas d'échantillonnage et / ou de traitement de l'échantillon. Enfin elles sont très peu consommatrices d'énergie. La mesure potentiométrique grâce aux électrodes sélectives Ag/Ag₂S est la méthode pionnière pour la mesure *in situ* du sulfure dans les milieux aqueux environnementaux. Ces électrodes présentent des mesures très reproductibles mais sont limitées aux systèmes où l'activité des ions majeurs est constante (Eckert, 1993). La potentiométrie offre l'avantage d'être une méthode simple

à mettre en œuvre et d'être peu consommatrice en énergie (mesure du potentiel à courant nul). La réponse de cette méthode à l'ion S^{2-} réduit considérablement sa sensibilité dans les milieux acides et impose, dans tous les cas, de connaître le pH du milieu pour accéder à la concentration totale de sulfure (dès lors que la concentration de complexes métalliques reste faible). La réponse étant liée à une relation logarithmique elle nécessite une mesure très précise du potentiel. De plus ces électrodes sont sensibles aux ions argent, une dérive du signal peut être constatée pour les faibles concentrations et une co-précipitation peut avoir lieu à la surface de l'électrode à l'origine également d'une possible dérive du potentiel (*Kühl and Steuckart, 2000*). En raison de cette dérive, les mesures à long terme peuvent être biaisées.

La mesure ampérométrique de H_2S nécessite également une mesure simultanée du pH. Par ailleurs cette électrode est sensible à la température ainsi qu'aux variations de salinité. Sa sensibilité à H_2S et au soufre réduit total est également faible aux pH élevés (*Taillefert et al., 2000*). L'électrode en verre est fragile et très sensible aux fortes températures rencontrées dans les sources hydrothermales. Des mesures à long terme et de façon autonome sont néanmoins envisageables mais leur durée de vie est limitée.

La mesure voltammétrique permet une mesure des ions sulfure à faible concentration ainsi que la spéciation des différentes espèces réduites du soufre. A ce jour des mesures autonomes ont été réalisées sur quelques jours. Elles nécessitent un appareillage peu encombrant et résistant aux fortes pressions. Il est cependant nécessaire de reconditionner l'électrode fréquemment car la mesure est dépendante de son état de surface. Une électrode en or amalgamée présente l'avantage d'avoir un domaine d'électroactivité très important et donc de pouvoir mesurer des espèces telles que le manganèse. Par contre, le reconditionnement est indispensable, mais il ne sera pas possible à long terme du fait de l'altération de la surface. Enfin pour une mesure autonome à long terme il est nécessaire d'envisager une méthode de calibration *in situ* ou une méthode ne nécessitant pas de calibration (méthode quantitative, ou très stable).

Pour la mesure des sels nutritifs *in situ* beaucoup d'analyseurs ont été développés mais peu sont adaptés à la mesure autonome profonde sur le long terme. Certains ont été installés sur des mouillages en milieu côtier mais ils nécessitent une intervention humaine régulière pour changer les poches de réactifs. La spectrophotométrie dans le visible est donc la méthode la plus courante pour la mesure *in situ* des sels nutritifs. Toutefois, quelques capteurs basés sur la spectrophotométrie UV existent et sont commercialisés (ISUS, ProPS) pour la mesure du nitrate. Les méthodes électrochimiques ne semblent pas encore adaptées aux contraintes du milieu marin bien que certaines soient adaptées à la mesure continue du nitrate en eau douce. Enfin, pour la mesure du silicate, la seule méthode de mesure *in situ* développée à ce jour semble être la colorimétrie.

IV. Mesures électrochimiques des ions sulfure dans les écosystèmes profonds océaniques

Sommaire



INTRODUCTION	119
IV.1. MATERIELS ET METHODES	120
IV.1.1. Réactifs et solutions	120
IV.1.2. Appareillage	120
IV.2. ETUDE DE LA REPONSE DES ELECTRODES A DETECTION POTENTIOMETRIQUE DANS LE TEMPS	121
IV.2.1. Fabrication des électrodes	121
a. Chrono ampérométrie.....	123
b. Trempage	123
c. Stockage	123
IV.2.2. Détection des sulfures.....	124
IV.2.3. Reproductibilité.....	126
IV.2.4. Etude de la stabilité dans le temps des électrodes.....	127
IV.2.5. Conclusion.....	130
IV.3. LA MISE AU POINT DES METHODES VOLTAMMETRIQUES SUR ELECTRODE D' ARGENT	131
IV.3.1. Gammes de concentrations.....	131
IV.3.2. Mesures pour les faibles concentrations	135
IV.3.3. Reproductibilité	137
IV.3.4. Etude de la sélectivité et de l'influence du pH.....	138
IV.3.5. Etude de la stabilité dans le temps des électrodes.....	139
IV.3.6. Conclusion.....	140
IV.4. LA MESURE INDIRECTE DES IONS SULFURE.....	142
IV.4.1. Méthode	142
a. Oxydation des chlorures	143
b. Attente d'un temps fixe pour le déplacement des espèces.....	144
c. Réduction par voltammétrie linéaire de l'AgCl restant	145
IV.4.2. Paramètres	147
IV.4.3. Calibration et précision.....	147
IV.4.4. Conclusion.....	148
CONCLUSION	149



Introduction

Dans les environnements océaniques profonds associés à l'émission de composés réduits, les mesures chimiques *in situ* permettent de s'affranchir des artefacts liés à l'instabilité des échantillons tout en optimisant le nombre de données disponibles à partir de plongées submersibles. Cependant, seule une instrumentation autonome permettra d'accéder à la variabilité naturelle des phénomènes. L'objectif principal de cette thèse pour la mesure des sulfures est d'explorer les potentialités et limites de l'électrochimie pour des mesures autonomes, stables sur plusieurs semaines voire plusieurs mois, et compatibles avec les gammes rencontrées dans les environnements associés aux sources hydrothermales et émissions diffuses de méthane sur les marges continentales.

Des capteurs potentiométriques basés sur la mesure du potentiel d'équilibre de l'électrode de deuxième espèce $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$ ont été utilisés en océanographie depuis plus de 30 ans mais les mesures obtenues sont parfois peu reproductibles (*Chapitre II*). Nous nous sommes intéressés à la stabilité de ces électrodes dans le temps.

La voltammétrie est la méthode initialement privilégiée pour ce travail. Dans un souci de nous affranchir des électrodes en or amalgamé qui nécessitent un reconditionnement régulier, nous avons pris l'option d'utiliser directement l'argent comme matériau d'électrode pour les mesures de longue durée.

La dernière phase de cette étude s'est attachée à développer une méthode pour obtenir une mesure quantitative des ions sulfure, basée sur la différence de solubilité entre le chlorure d'argent et le sulfure d'argent, qui ne nécessiterait pas de calibration.

IV.1. Matériels et méthodes

IV.1.1. Réactifs et solutions

Les solutions mères de sulfure ont une concentration théorique en moyenne entre 10 et 50 mmol/l. Elles sont préparées par dissolution de cristaux de Na_2S , 9 H_2O de qualité analytique (Sigma Aldrich), préalablement rincés à l'eau distillée pour enlever toute trace d'impuretés. De faibles volumes de ces solutions sont injectés dans de l'eau de mer artificielle.

L'eau de mer artificielle a été préparée à une salinité de 34.7 g l^{-1} , avec 32.13 g de chlorure de sodium (NaCl), 7.13 g de sulfate de magnésium heptahydraté ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et 0.17 g de carbonate de sodium (NaCO_3) par litre d'eau Milli-Q

Néanmoins, les solutions de sulfure sont facilement oxydables par l'oxygène. Les produits et la vitesse d'oxydation sont directement liés au pH (*cf. Chapitre I*).

Cette sensibilité des ions sulfure à l'oxydation pose problème pour la justesse des mesures lorsqu'on travaille en milieu aérobie, pour cette raison un bullage d'azote est réalisé dans la solution avant toute préparation de solution mère ou de solution standard.

IV.1.2. Appareillage

Les voltammétries cycliques et linéaires, la chronoampérométrie et la potentiométrie sont réalisées à partir d'un potentiostat μ -Autolab III (Metrohm). Les voltammogrammes sont enregistrés dans une cellule de mesure à trois électrodes : l'électrode de référence Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$), l'électrode de travail en argent et l'électrode auxiliaire en carbone vitreux.

Tous les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl , $\text{KCl } 3 \text{ mol/L}^{-1}$.

Deux électrodes de travail en argent sont principalement utilisées : une macro-électrode de 0.07 cm^2 et une micro-électrode de 0.0079 cm^2 .

Le pH est mesuré grâce à un pHmètre 744 Metrohm. Les solutions de calibration sont des solutions tampons en ampoules (Bioblock).

IV.2. Etude de la réponse des électrodes à détection potentiométrique dans le temps

Les électrodes indicatrices des ions sulfure utilisées sont des fils d'argent recouverts de sulfure d'argent solide obtenus par chronoampérométrie ou par trempage dans une solution contenant des ions sulfure: $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$. Cette électrode est spécifique de S^{2-} .

Ce sont des électrodes ne mesurant que quelques centimètres de longueur avec un diamètre d'un millimètre. Recouverte de sulfure d'argent, la partie réactive de l'électrode peut ne mesurer que quelques mm. Ce format réduit les problèmes de perturbations dynamiques et physico-chimiques du milieu et permet ainsi une meilleure résolution spatiale.

La chaîne électrochimique est régie par la loi de Nernst (*cf. Chapitre II*) qui à 25°C (298K) se résume à l'Équation IV.1 :

$$\text{Équation IV.1} \quad E \text{ (mV)} = -498-29 \log [\text{S}^{2-}] \quad (\text{vs Ag/AgCl})$$

Cette équation est de la forme logarithmique dont la pente théorique à 25 °C vaut -29 mV/décade.

Ce travail a pu être effectué grâce à l'aide de Danièle Thouron, ingénieur d'étude au LEGOS et d'Amandine Nunes, une stagiaire de 2^{ème} année de DTSM (Diplôme de Technicien Supérieur de la Mer, Intechmer, Cherbourg) délivré par le Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM), option « génie de l'environnement marin ».

IV.2.1. Fabrication des électrodes

La réalisation des électrodes indicatrices nécessite un protocole précis de préparation. Nous avons testé deux types de fabrication : par chronoampérométrie et par trempage. Le premier nécessite une étape de voltammétrie cyclique pour le nettoyage du fil d'argent puis pour leur détection par réduction. La seconde méthode est plus simple : le fil d'argent est trempé dans une solution de Na_2S très concentrée pendant 12 heures.

Le nettoyage du fil d'argent a pour but d'éliminer tout autre élément susceptible de contamination. Il est réalisé par voltammétrie cyclique à la suite de nombreux balayages de potentiel (jusqu'à obtention d'un signal stable) ; le fil d'argent est placé dans de l'acide sulfurique 5N.

IV. Mesures électrochimiques des sulfures dans les écosystèmes profonds océaniques

Une fois le fil propre, on utilise à nouveau la voltammétrie cyclique pour le repérage du potentiel d'oxydation et de réduction des ions sulfure (Figure IV.1). Le fil d'argent est placé dans une solution de sulfure (760 $\mu\text{mol/l}$) tandis que le potentiel appliqué à l'électrode de travail (Ag) par rapport à celui de l'électrode de référence (Ag/AgCl) est balayé de -0.4 à 0.9 V. Deux pics apparaissent : l'un correspondant à l'oxydation de l'argent, l'autre à la réduction des ions sulfure. Pour une concentration de 760 $\mu\text{mol/l}$ ces pics se situent respectivement autour de -570 mV et -780 mV.

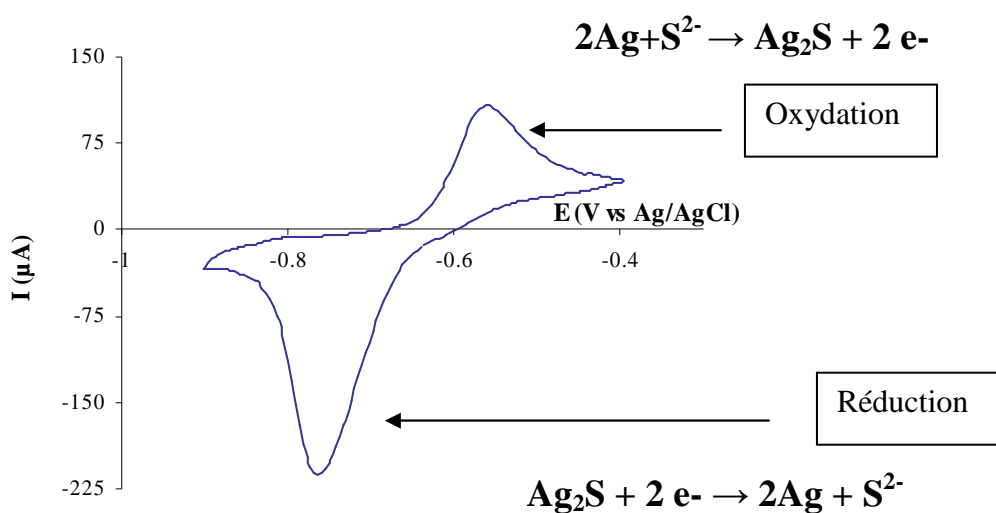


Figure IV.1 : Détection des pics d'oxydation et de réduction pour la préparation d'une l'électrode ($[\text{H}_2\text{S}]_t = 760 \mu\text{mol/l}$).

Deux méthodes de préparation des électrodes, par chronoampérométrie et par trempage de l'électrode et réaction spontanée des ions sulfure avec l'argent, ont été testées ainsi que plusieurs conditions de stockage. La comparaison des résultats obtenus en fonction de la préparation et du stockage doit permettre d'optimiser le protocole pour la réalisation et la conservation des électrodes.

La réaction qui se produit à la surface de l'électrode lors de sa création est la suivante :



Quatre électrodes ont été préparées par chronoampérométrie, numérotées 1, 2, 10, 11 et quatre électrodes par trempage, numérotées 12, 13, 14 et 15.

a. Chrono ampérométrie

Le fil d'argent à recouvrir de sulfure d'argent est placé dans l'eau de mer artificielle contenant environ 700 $\mu\text{mol/l}$ de sulfure. Un potentiel constant de -575 mV, par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, est imposé. La durée du dépôt est au moins égale à 500 secondes.

b. Trempage

Deux électrodes ont été réalisées par trempage : le fil d'argent est laissé dans une solution très concentrée d'ions sulfure (environ 10 mmol/l) pendant 12 heures. La réaction entre l'argent et les ions sulfure est spontanée et conduit à la formation de Ag_2S . Deux hypothèses sont proposées pour cette réaction spontanée : le bilan des Réaction IV.2 et Réaction IV.3 et le bilan des Réaction IV.4 et Réaction IV.5 :



c. Stockage

Les électrodes sont conservées soit à l'air (n^{os} 1 et 2), soit dans l'eau de mer (n^{os} 10, 12 et 14), soit dans l'eau de mer sulfurée à 1 mmol/l, renouvelée régulièrement (n^{os} 11, 13 et 15). Le Tableau IV.1 ci-dessous est un récapitulatif des caractéristiques de chacune des électrodes :

Tableau IV.1 : Caractéristiques des électrodes (EMA = Eau de Mer Artificielle).

<i>N°électrode</i>	<i>Date réalisation</i>	<i>I^{er} étalonnage</i>	<i>Préparation</i>	<i>Stockage</i>
1	19/04/2006	19/04/2006	Chrono.	air
2	18/04/2006	18/04/2006	Chrono.	air
10	26/07/2006	27/07/2006	Chrono.	EMA
11	26/07/2006	27/07/2006	Chrono.	EMA+S ²⁻
12	26/07/2006	27/07/2006	Trempage	EMA
13	26/07/2006	27/07/2006	Trempage	EMA+S ²⁻
14	23/08/2006	24/08/2006	Trempage	EMA
15	23/08/2006	24/08/2006	Trempage	EMA+S ²⁻

IV.2.2. Détection des ions sulfure.

Les gammes étalons sont préparées selon la méthode des ajouts dosés. La mesure est réalisée en présence d'une électrode combinée de température et de pH, afin de déterminer les concentrations des différentes espèces de soufre -II et leur quantité dans la solution.

Les mesures sont également faites avec une agitation pour homogénéiser la solution le plus rapidement possible.

Un exemple d'étalonnage de l'électrode n° 1 est présenté ci –après. La *Figure IV.2* montre le potentiel mesuré en fonction du temps lors d'ajouts successifs de solution mère de sulfure : chaque palier correspond à un ajout.

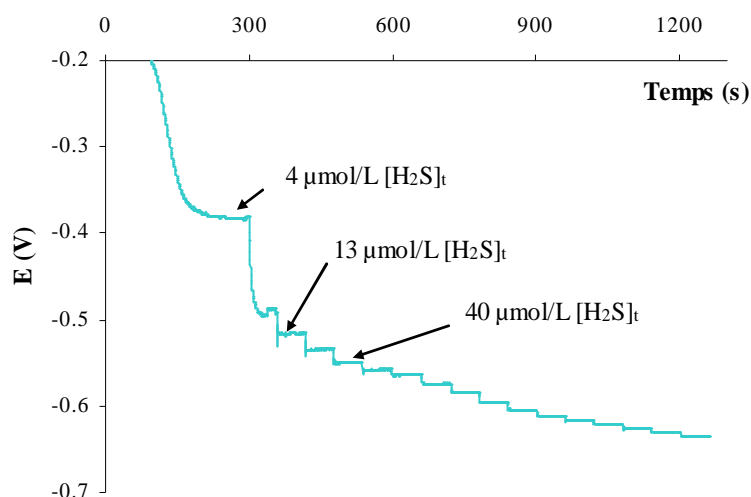


Figure IV.2 : Suivi du potentiel en fonction du temps lors d'un étalonnage réalisé par ajouts successifs de solution mère d'ions sulfure.

On note une stabilisation du signal très rapide (<1 seconde) pour des concentrations supérieures à 20 µmol/l.

La *Figure IV.3* présente l'étalonnage correspondant pour des concentrations en S²⁻ entre 0.03 et 12 nmol/L, correspondant à des concentrations en sulfure total entre 40 et 900 µmol/l (calculés grâce aux constantes d'acidité données dans le *Chapitre I*). Selon les électrodes et leur mode de stockage la gamme de concentrations de sulfure total mesuré peut varier entre 4 µmol/l et 13 mmol/l. La pente, de l'ordre de 32 mV/ décade, est proche de la valeur théorique.

IV.2. Etude de la réponse des électrodes à détection potentiométriques dans le temps

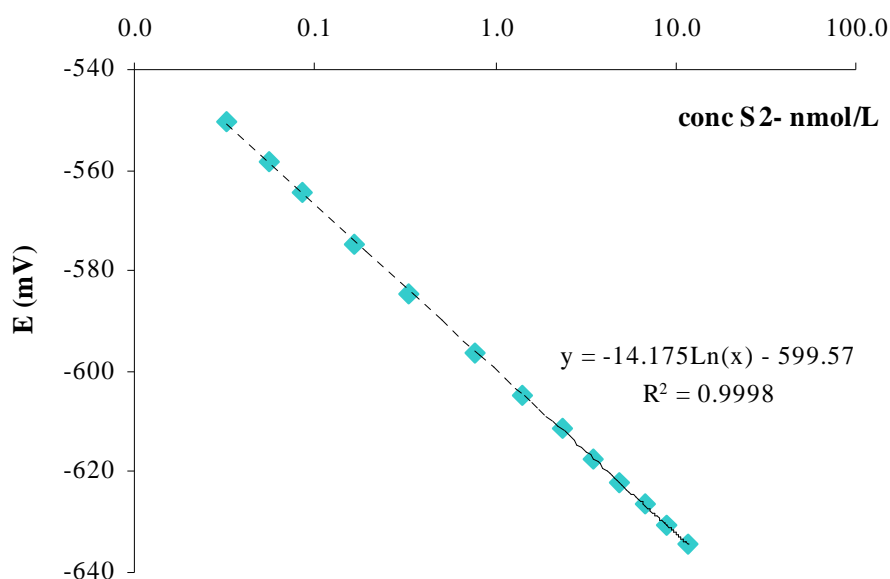


Figure IV.3 : Etalonnage de l'électrode 1 pour des concentrations en S^{2-} entre 0.03 et 12 nmol.l^{-1} , soit une concentration en sulfure total entre 40 et 900 $\mu\text{mol/l}$.

Au niveau des écosystèmes profonds, la concentration en ions sulfure fluctue rapidement, c'est pourquoi il est important que le temps de réponse des électrodes soit minimal quelle que soit la concentration du milieu.

Sur la Figure IV.2 le signal n'est pas stable pour les faibles concentrations ($<40 \mu\text{mol/l}$) et présente une instabilité qui n'est pas retrouvée pour les fortes concentrations. Cette réponse dépend toutefois de l'électrode et de son mode de stockage, en général plus l'électrode est utilisée, plus sa gamme de linéarité est étendue et sa limite de détection basse.

La Figure IV.4 ci-dessous montre la stabilité du signal sur dix minutes pour une concentration d'environ 600 $\mu\text{mol/l}$.

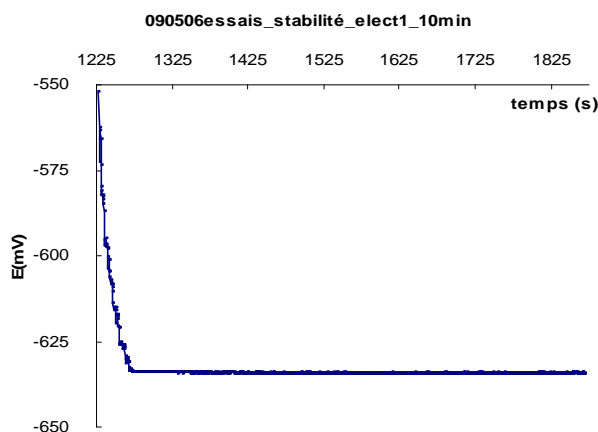


Figure IV.4 : Stabilité signal sur 10 minutes.

IV. Mesures électrochimiques des sulfures dans les écosystèmes profonds océaniques

Le signal observé est parfaitement stable avec une moyenne et un écart-type respectivement de -634,38 mV et 0,15 mV, soit une précision (définie comme 2 écarts types) de 0,05%.

IV.2.3. Reproductibilité

Les échantillons sont préparés dans le but d'effectuer un test de reproductibilité. Un étalonnage est effectué avant le dosage des échantillons.

Les 10 échantillons, tous issus de la même solution, sont préparés dans différents béchers. Deux tests de reproductibilité ont ainsi été réalisés sur deux jours successifs avec la même électrode (n°1) (Figure IV.5).

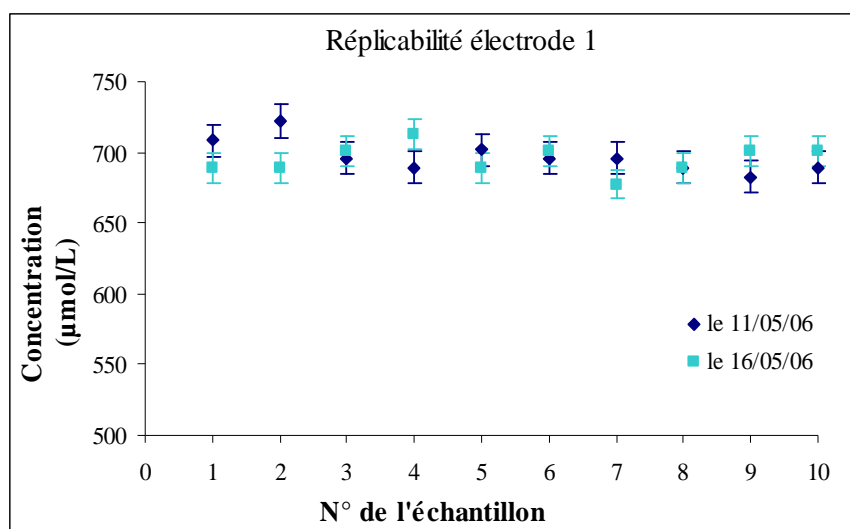


Figure IV.5 : Tests de reproductibilité : suivi de la réponse de 10 échantillons de même concentration (autour de 690 µmol/l) à deux reprises.

Les variations de concentration mesurées entre échantillons sont très faibles, les précisions (calculées à partir de 2 écarts types) sont inférieures à 3 % (Tableau IV.2). La méthode apparaît reproductible à plusieurs jours d'intervalle.

Tableau IV.2 : Test de reproductibilité.

Date	Concentration moyenne (µmol/l)	Ecart type (σ)	Précision (2 σ)
le 11/05/06	688.6	4.7	1.4 %
le 16/05/06	694.8	10.,2	2.9 %

IV.2.4. Etude de la stabilité dans le temps des électrodes

L'évolution de la concentration à partir de laquelle la réponse de l'électrode à la concentration de S^{2-} devient linéaire a été suivie pour chacune des électrodes. La sensibilité des électrodes dans la gamme de linéarité a également été déterminée au cours du temps (Tableau IV.3). La Figure IV.6 illustre l'évolution des droites de calibration pour l'électrode n° 2 en fonction du temps, pendant la période du 4 mai 2006 au 9 août 2006 (soit 97 jours après sa fabrication).

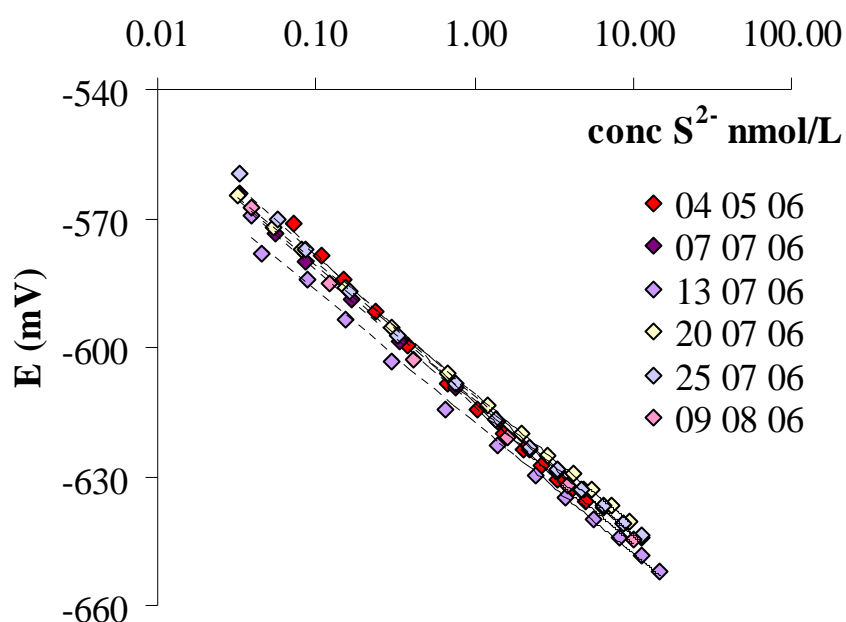


Figure IV.6 : Evolution des droites de calibration de l'électrode n°2 en fonction du temps pendant 97 jours. Cette électrode a été préparée par chronoampérométrie et stockée à l'air.

On note que les pentes des droites de calibration sont proches de 30 mV/ décade et donc peu différentes de la valeur théorique (29 mV/décade). Ce décalage pourrait s'expliquer par le fait que la température est mesurée mais pas totalement contrôlée (entre 20 et 25 °C), et /ou par le fait que lors de la formation du sulfure d'argent à la surface de l'électrode d'autres composés peuvent également être formés (polysulfures...).

IV. Mesures électrochimiques des sulfures dans les écosystèmes profonds océaniques

Tableau IV.3 : Suivi de la sensibilité des électrodes au cours du temps (EMA = Eau de Mer Artificielle). $[H_2S]_t$ min est la concentration minimale pour laquelle la gamme de concentration est linéaire.

	date fabr.	mode	stockage	date 1er étalonnage	âge (jours)	0,99 < r ² < 0,999			r ² > 0,999		
						r ²	$[H_2S]_t$ min (μ mol/L)	Pente (mV/dec)	r ²	$[H_2S]_t$ min (μ mol/L)	Pente (mV/dec)
1	19/04/06	chrono	air	27/04/06	8	0.9944	38	-37.4	0.9993	112	-34.6
				02/05/06	14	0.9953	43	-35.8	0.9991	118	-33.0
				04/05/06	16	0.9968	42	-35.1	0.9990	79	-33.6
				11/05/06	22	0.9942	24	-37.6			
				16/05/06	27	0.9963	63	-41.4			
				17/05/06	28	0.9929	68	-34.6	0.9997	552	-27.7
				17/05/06	28	0.9973	280	-42.2			
				02/06/06	44	0.9930	57	-35.8	0.9993	327	-29.1
				02/06/06	44	0.9973	280	-34.0			
				07/07/06	79	0.9946	15	-34.4	0.9998	64	-32.6
				13/07/06	85	0.9980	17	-34.0	0.9993	27	-33.3
				20/07/06	92	0.9972	25	-34.7	0.9997	44	-33.8
				25/07/06	97	0.9980	24	-33.5	0.9996	43	-32.7
				09/08/06	112	0.9922	10	-36.7	0.9991	44	-33.3
2	18/04/06	chrono	air	04/05/06	16	0.9932	42	-35.2	0.9995	116	-32.4
				04/05/06	16	0.9979	42	-34.7	0.9990	116	-33.0
				04/05/06	16	0.9942	42	-35.4			
				02/06/06	45	0.9983	40	-31.0	0.9990	57	-30.4
				02/06/06	45	0.9946	22	-34.8	0.9994	57	-32.8
				07/07/06	80	0.9989	45	-31.0	0.9996	64	-30.6
				13/07/06	86	0.9955	49	-30.5	0.9992	200	-28.3
				20/07/06	93	0.9986	25	-31.0	0.9999	44	-30.4
				25/07/06	98	0.9972	43	-32.6	0.9991	81	-31.3
				09/08/06	113	0.9988	24	-31.9	0.9996	44	-31.0
10	26/07/06	chrono	EMA	27/07/06	1	0.9970	196	-34.1			
				27/07/06	1	0.9986	196	-32.4			
				03/08/06	8	0.9978	178	-35.3	0.9993	353	-32.9
				09/08/06	14	0.9957	186	-38.6	0.9997	369	-34.8
				23/08/06	28	0.9942	113	-38.8	0.9991	230	-35.6
11	26/07/06	chrono	EMA + S(-II)t	27/07/06	1	0.9904	97	-34.8	0.9997	196	-31.0
				27/07/06	1	0.9901	97	-30.9			
				03/08/06	8	0.9937	42	-35.7	1.0000	178	-31.9
				09/08/06	14	0.9900	44	-37.4			
				23/08/06	28	0.9973	113	-35.8	0.9996	230	-33.8
12	26/07/06	trempage	EMA	27/07/06	1	0.9980	15	-31.3	0.9995	26	-30.6
				27/07/06	1	0.9971	10	-32.1			
				03/08/06	8	0.9975	9	-31.5	0.9990	14	-30.9
				09/08/06	14	0.9982	10	-32.4	0.9995	24	-31.4
				23/08/06	28	0.9989	12	-32.0	0.9992	18	-31.6
				11/09/06	47	0.9991	6	-30.0	0.9991	6	-30.0
13	26/07/06	trempage	EMA + S(-II)t	27/07/06	1	0.9951	10	-32.3	0.9991	26	-30.5
				27/07/06	1	0.9976	10	-31.5	0.9994	26	-30.3
				03/08/06	8	0.9931	23	-33.1	0.9992	42	-31.2
				09/08/06	14	0.9987	44	-32.0	0.9997	91	-31.0
				23/08/06	28	0.9954	12	-34.1	0.9991	30	-32.3
				11/09/06	47	0.9960	55	-32.0	0.9993	115	-30.2
14	23/08/06	trempage	EMA	24/08/06	1	0.9975	9	-31.4	0.9995	23	-30.2
				11/09/06	19	0.9967	12	-31.6	0.9995	30	-30.2
15	23/08/06	trempage	EMA + S(-II)t	24/08/06	1	0.9902	9	-33.7	0.9998	42	-30.3
				11/09/06	19	0.9959	54	-35.2	0.9994	233	-32.1

IV.2. Etude de la réponse des électrodes à détection potentiométriques dans le temps

Les électrodes n^{os} 1 et 2 ont un comportement qui s'est amélioré dans le temps car au fur et à mesure de leur utilisation la pente des droites de calibration se rapproche de la valeur théorique et le coefficient de régression s'améliore. Les incertitudes sur la valeur moyenne et l'écart type de la pente de la droite d'étalonnage restent toutefois élevées (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Comparaison des pentes moyennes et écarts types obtenus pour chaque électrode.

<i>Electrode</i>	<i>Durée d'utilisation (jours)</i>	<i>Nombre d'étalonnages</i>	<i>Pente moyenne (mV/décade)</i>	<i>Ecart type (mV/décade)</i>
1	112	14	-36.2	2.7
2	113	10	-32.8	2.0
10	28	5	-35.8	2.8
11	28	5	-34.9	2.4
12	47	6	-31.6	0.9
13	47	6	-32.5	1.0
14	19	2	-31.5	0.1
15	19	2	-34.5	1.0

L'électrode n^o 11, comme l'électrode n^o 10 ont un écart type sur la pente de la droite de calibration assez élevé. Il serait nécessaire de continuer à suivre leur évolution dans le temps, pour tester l'éventualité d'une amélioration avec leur durée d'utilisation.

Les électrodes n^{os} 12 et 13 reproduisent parfaitement les mêmes réponses pour des jours différents quel que soit le mode de stockage (eau de mer classique ou eau de mer sulfurée) avec une bonne stabilité. Il est par contre difficile de conclure sur les électrodes n^{os} 14 et 15 car seulement deux étalonnages ont été réalisés.

Cette préparation par trempage est donc satisfaisante pour la reproductibilité et la stabilité des mesures et le stockage peut être réalisé indifféremment dans l'eau de mer classique ou sulfurée. Par ailleurs les électrodes préparées par chronoampérométrie présentent des droites de calibration avec des pentes plus éloignées de la valeur théorique que celle préparées par trempage (entre 33 et 36 mV/décade). Le sulfure d'argent formé à la surface de l'électrode ne semble donc pas complètement pur (présence de polysulfures ?...).

Pour les électrodes n^{os} 1 et 2, préparées par chronoampérométrie et stockées à l'air, leur sensibilité s'est améliorée avec le temps. La concentration minimale pour obtenir un $r^2 > 0.99$ passe de 40 $\mu\text{mol/l}$ à 10-20 $\mu\text{mol/l}$ et pour un $r^2 > 0.999$ de 110 $\mu\text{mol/l}$ à 45 $\mu\text{mol/l}$.

Les électrodes n^{os} 12 et 13 préparées par trempage et stockées en eau de mer artificielle (EMA) (électrode n^o 12) et en solution sulfurée (électrode n^o 13) montrent une excellente sensibilité dans les deux cas. Pour un $r^2 > 0.99$, la concentration minimum

de la gamme est autour de $6 \mu\text{mol/l}$ de $[\text{H}_2\text{S}]_t$ et pour un $r^2 > 0.999$, la concentration minimum est de $6 \mu\text{mol/l}$ $[\text{H}_2\text{S}]_t$ également (électrode n° 12).

En ce qui concerne les électrodes n° 10 et 11, préparées par chrono-ampérométrie, leur sensibilité est bien inférieure aux précédentes ce qui peut provenir d'un problème lors de la préparation. De plus leur pente moyenne est assez éloignée de la pente théorique (35.8 mV/décade pour l'électrode n° 10 et 34.9 mV/décade pour l'électrode n° 11), ce qui semblerait confirmer cette hypothèse.

IV.2.5. Conclusion

La gamme de concentrations couverte par cette méthode est très large. La précision à $700 \mu\text{mol/l}$ est inférieure à 3 % et comparable à celle des méthodes colorimétriques utilisées pour les concentrations proches d' 1 mmol/l . La réponse est très rapide et simple à interpréter dès lors que le pH du milieu est connu. Des mesures potentiométriques ont déjà été réalisées dans les milieux profonds considérés grâce à une instrumentation peu encombrante. Les dimensions réduites de ces électrodes permettent par ailleurs d'accéder à une forte résolution spatio-temporelle.

Les électrodes préparées par trempage et stockées dans de l'eau de mer artificielle ou en présence de ions sulfure donnent un résultat satisfaisant. Cependant, chaque électrode semble avoir un comportement particulier et des caractéristiques propres qui rendent toute interprétation concluant sur une généralité délicate.

La pente de ces électrodes semble assez stable mais il est important de souligner que la réponse à S^{2-} est une réponse logarithmique ce qui implique qu'une faible variation de la droite d'étalonnage peut entraîner une forte répercussion sur la valeur de la concentration calculée. Cette limitation doit être prise en compte. L'électrode potentiométrique, si elle est bien adaptée aux mesures sur de très larges gammes avec une précision relativement faible, n'est pas utilisable pour le suivi temporel de faibles variations avec une précision élevée.

IV.3. La mise au point des méthodes voltammétriques sur électrode d'argent

IV.3.1. Gammes de concentrations

Nous avons réalisé les premières expériences en utilisant une électrode d'argent. En plus de sa robustesse une telle électrode permet l'identification de nombreux ions conduisant à la formation de sels d'argent insolubles.

Chaque mesure est effectuée à température ambiante dans une eau de mer artificielle de salinité 34.7 g/L et de pH 8.1.

Le voltammogramme présente un pic d'oxydation (formation d' Ag_2S) couplé à un pic de réduction (*Figure IV.7*). Ces deux pics peuvent donc être exploités en parallèle pour la détermination de la concentration en ions sulfure.

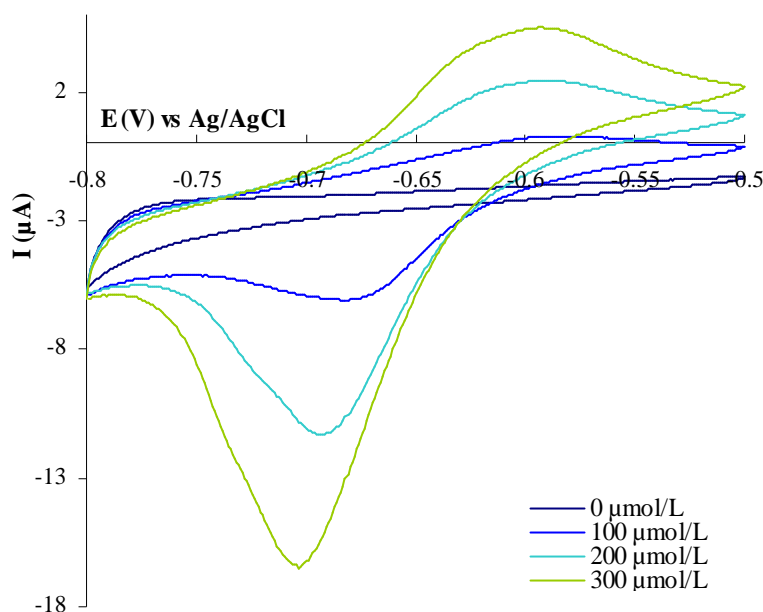


Figure IV.7 : Voltammogrammes d'eau de mer artificielle à 0, 100, 200 et 300 $\mu\text{mol/l}$ d'ions sulfure total sur macro-électrode d'argent (10 mV/s).

Plusieurs gammes de concentrations étant envisageables suivant les environnements considérés (concentrations inférieures à 10 $\mu\text{mol/l}$ et jusqu'à plus de 20 mmol/l), la réponse de l'électrode a été testée dans différentes gammes. Avant chaque mesure, l'électrode est placée pendant 15 à 60 secondes à un potentiel de -2V afin de nettoyer au mieux sa surface. Par ailleurs cinq balayages de potentiels sont réalisés avant chaque mesure de façon à éliminer complètement le sulfure d'argent formé spontanément à la

IV. Mesures électrochimiques des sulfures dans les écosystèmes profonds océaniques

surface de l'électrode. En comptant le nettoyage de l'électrode, le temps de réponse est de 50 et 95 secondes.

Les deux figures suivantes (*Figure IV.8* et *Figure IV.9*) présentent l'étalonnage de l'électrode dans la gamme de concentrations élevées (de 1 à 16 mmol/l). Les concentrations peuvent être déterminées jusqu'à des valeurs supérieures à 23 mmol/l. Des droites de calibration peuvent être obtenues soit à partir de la hauteur des pics de réduction ou d'oxydation soit à partir de leur aire.

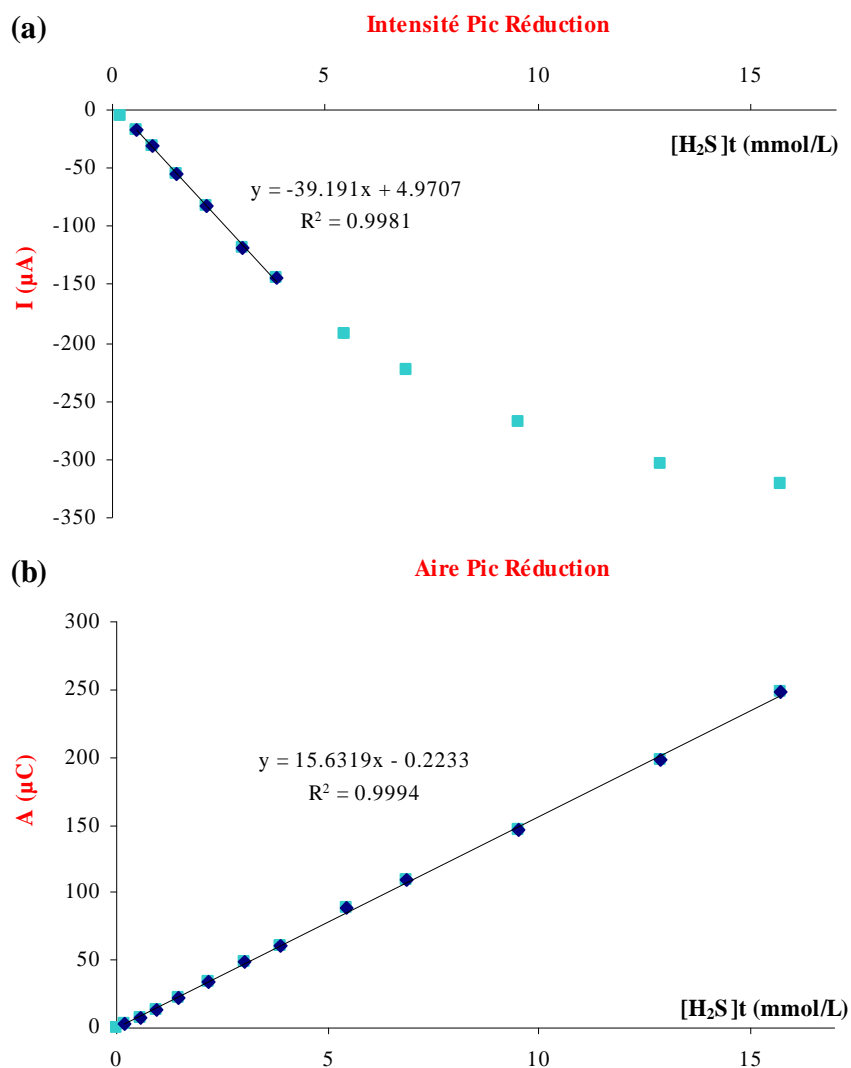


Figure IV.8 : Droites de calibration pour la détermination de la concentration en ions sulfure total par (a) la hauteur du pic de réduction ou (b) l'aire de ce pic pour une gamme de concentration entre 1 et 16 mmol/l (à 200 mV/s et après un nettoyage de 60 s à -2 V).

IV.3. La mise au point des méthodes voltamétriques sur électrode d'argent

On remarque que la hauteur des pics n'est linéaire que jusqu'à une certaine concentration (5 mmol/l pour la réduction et 10 mmol/l pour l'oxydation) car le pic se dédouble et s'élargit. Ce phénomène semble dû à la stabilité de la solution car durant cet étalonnage, le pH est mesuré mais pas contrôlé. Il atteint ainsi une valeur supérieure à 10. Le *Chapitre I* a permis de rappeler la spéciation du soufre en fonction du pH. A des pH très alcalins, la teneur en polysulfures est non négligeable. Par contre, l'aire des pics présente une meilleure linéarité avec la concentration en sulfure.

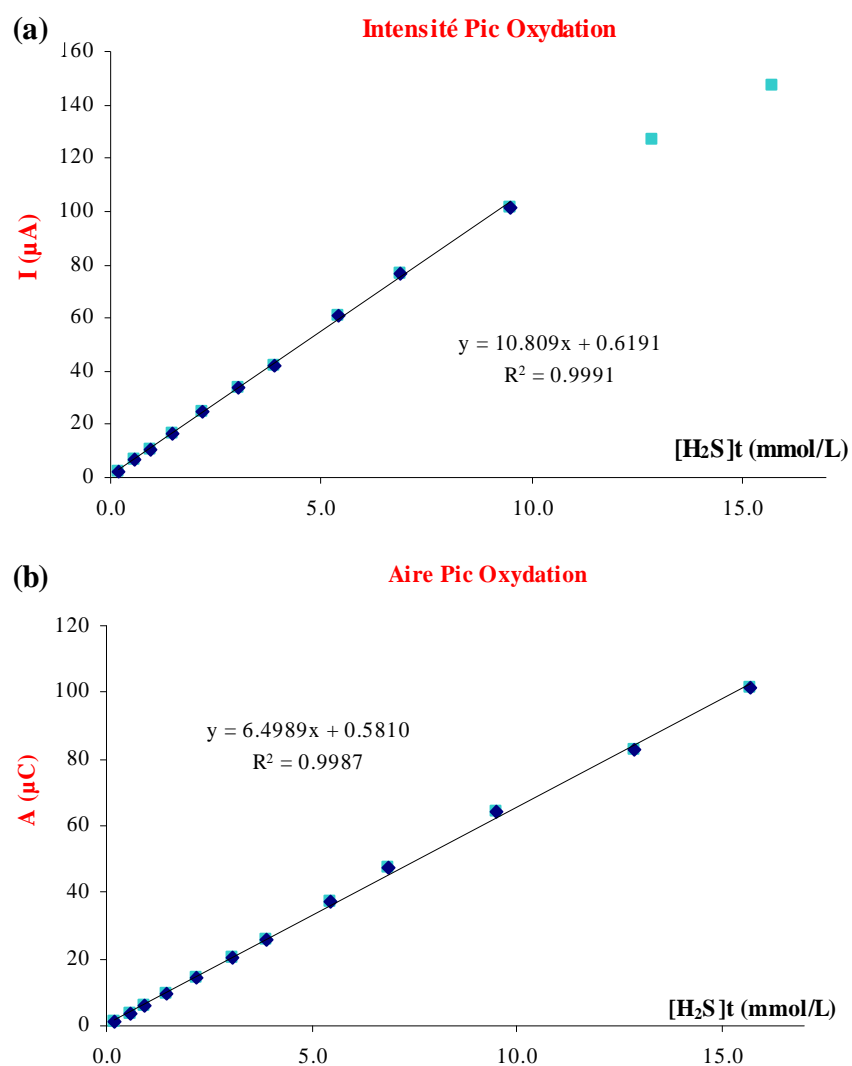


Figure IV.9 : Droites de calibration pour la détermination de la concentration en sulfure total par (a) la hauteur du pic d'oxydation ou (b) l'aire de ce pic pour une gamme de concentration entre 1 et 16 mmol/l (à 200 mV/s et après un nettoyage de 60 s à -2 V).

IV. Mesures électrochimiques des sulfures dans les écosystèmes profonds océaniques

Même si le pic d'oxydation semble moins affecté par ce phénomène, il est indispensable d'étudier l'influence du pH sur la mesure avec l'électrode d'argent pour s'assurer de la pertinence de la méthode dans des environnements où le pH varie fréquemment de 8 à 6, et jusqu'à 4 pour certains environnements hydrothermaux.

La Figure IV.10 donne un exemple d'étalonnage pour une gamme de concentrations plus faible, de 0.2 à 1.5 mmol/l.

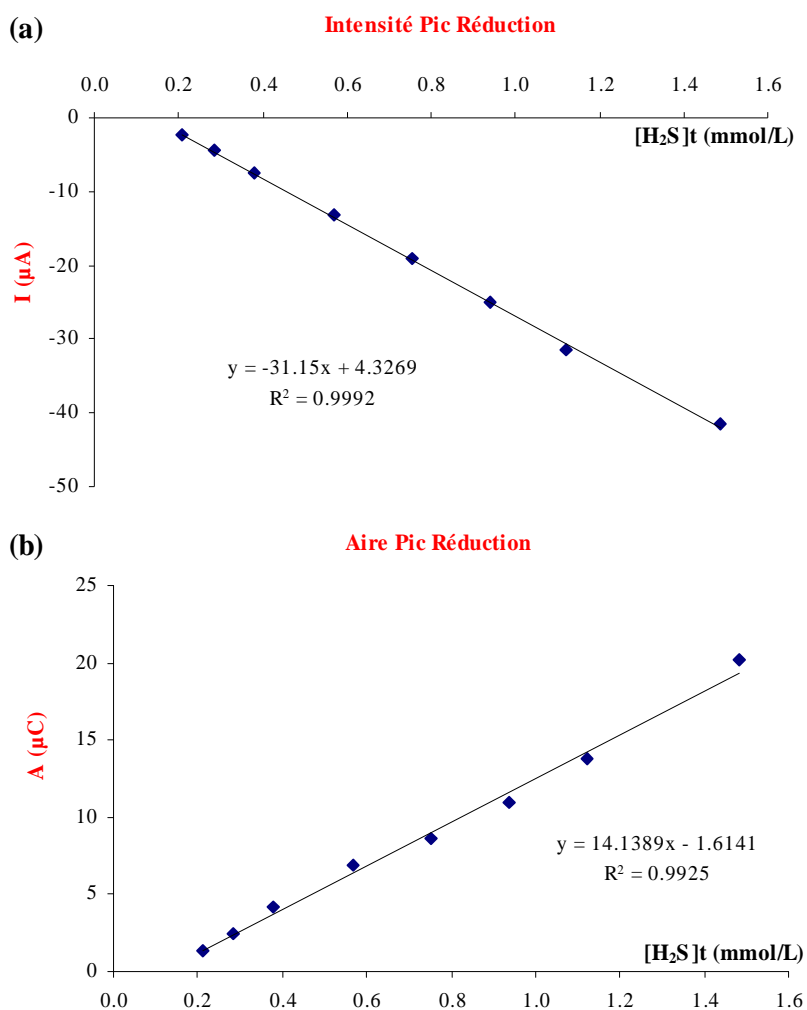


Figure IV.10 : Droites de calibration pour la détermination de la concentration en sulfure total par (a) la hauteur du pic de réduction ou (b) l'aire de ce pic pour une gamme de concentration entre 0.2 et 1.5 mmol/l (à 200 mV/s et après un nettoyage de 60 s à -2 V).

Dans cette gamme de concentrations, l'utilisation de la hauteur du pic de réduction semble être la méthode la plus précise. Des tests de reproductibilité ont été réalisés de façon à déterminer plus rigoureusement quelle méthode semble la mieux adaptée (§ IV.3.3).

IV.3.2. Mesures pour les faibles concentrations

Pour les concentrations inférieures à 200 $\mu\text{mol/l}$ la méthode de mesure directe sur l'électrode d'argent ne semble pas applicable. Cependant, lorsque l'électrode est portée à un potentiel proche de -400 mV, du sulfure d'argent se forme à la surface de l'électrode en quantité proportionnelle à la concentration en sulfure total de la solution.

Pour les faibles concentrations, les ions sulfure sont donc pré-concentrés sous forme d' Ag_2S sur l'électrode pendant 200 secondes en imposant le potentiel à -400 mV (plus 30 s de nettoyage), puis ensuite réduits. Ainsi nous avons pu élargir la gamme des concentrations accessibles entre 20 et 220 $\mu\text{mol/l}$ (Figure IV.11).

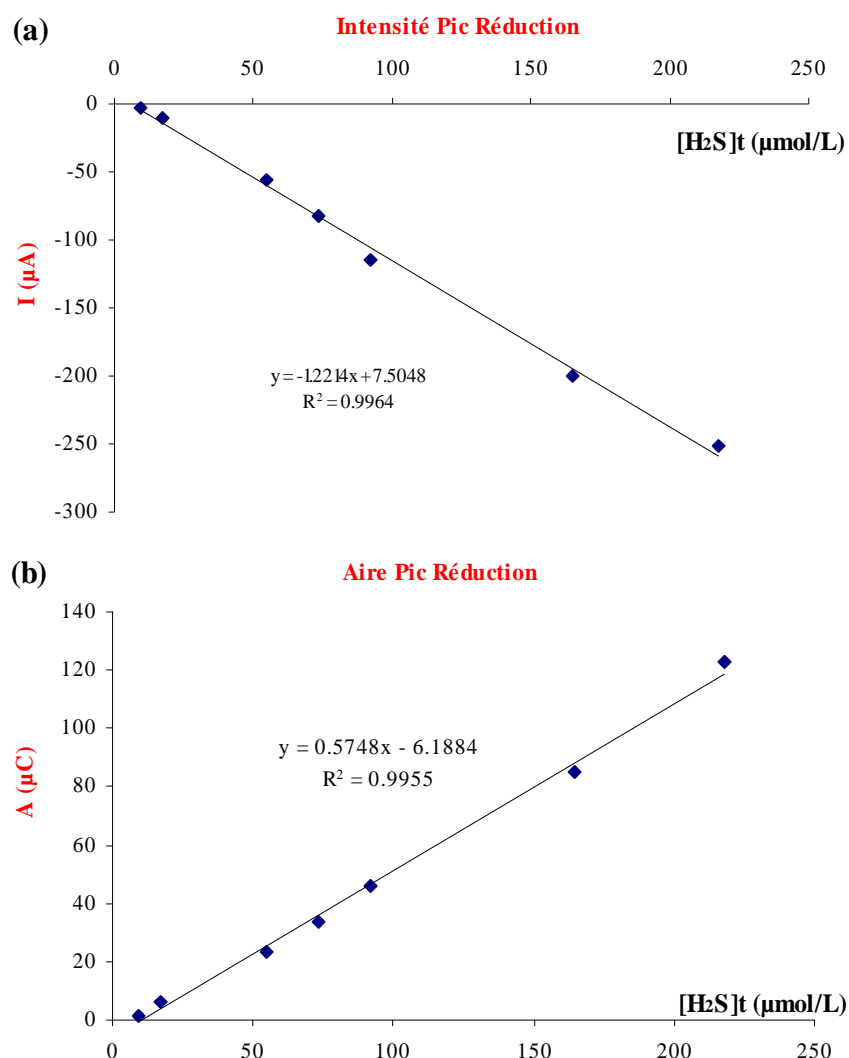


Figure IV.11 : Droites de calibration pour la détermination de la concentration en sulfure total par (a) la hauteur du pic de réduction ou (b) l'aire de ce pic pour une gamme de concentration entre 20 et 220 $\mu\text{mol/l}$ (à 200 mV/s et après une pré-concentration de 200 s à -400 mV et un nettoyage de 30 s à -2 V).

IV. Mesures électrochimiques des sulfures dans les écosystèmes profonds océaniques

De plus avec une pré-concentration de 480 secondes la gamme accessible est abaissée entre 5 et 25 $\mu\text{mol/l}$.

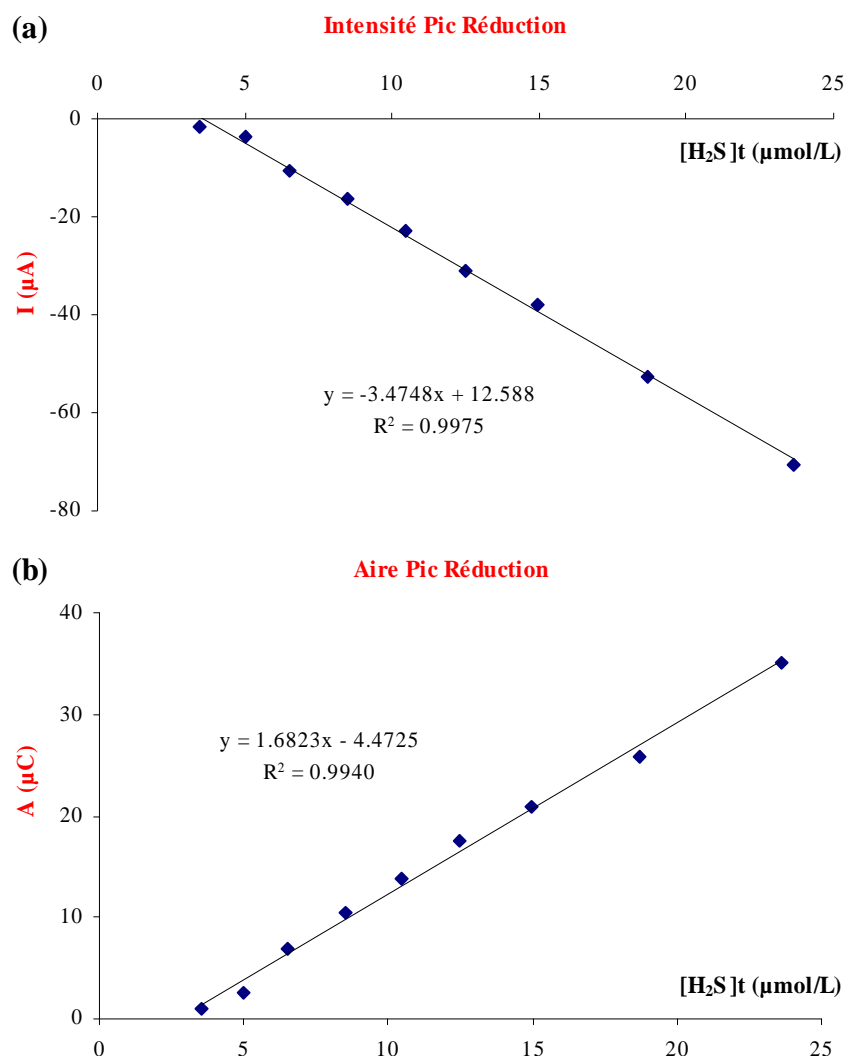


Figure IV.12 : Droites de calibration pour la détermination de la concentration en sulfure total par (a) la hauteur du pic de réduction ou (b) l'aire de ce pic pour une gamme de concentration entre 20 et 220 $\mu\text{mol/l}$ (à 200 mV/s et après une préconcentration de 480 s à -400 mV et après un nettoyage de 5 s à -2 V).

Si la linéarité de la réponse est encore satisfaisante, la précision semble moins bonne que pour la méthode directe (diminution du coefficient de régression). Des tests seront réalisés pour évaluer cette précision (voir paragraphe suivant). En effet cette méthode est fortement liée à la diffusion des espèces à la surface de l'électrode lors de la phase de pré-concentration.

IV.3.3. Reproductibilité

Des tests de reproductibilité sont réalisés dans les gammes de mesure qui paraissent les plus intéressantes pour l'application envisagée. Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus pour des solutions d'environ 10 mmol/l, 1 mmol/l, 100 µmol/l et 10 µmol/l. Dix mesures sur chaque échantillon sont effectuées grâce aux droites de calibration obtenues par l'intensité du pic de réduction, l'aire du pic de réduction, l'intensité du pic d'oxydation et l'aire du pic d'oxydation.

Tableau IV.5 : Précisions des méthodes calculées grâce aux droites de calibration obtenues par l'intensité du pic de réduction, l'aire du pic de réduction, l'intensité du pic d'oxydation et l'aire du pic d'oxydation sur une microélectrode d'argent.

		Réduction		Oxydation	
		Pic	Aire	Pic	Aire
10 mmol/l	Moyenne (mmol/l)	7.3	9.2	9.0	8.7
	Ecart type (σ)	0.09	0.08	0.27	0.24
	Précision (2σ) %	2.4	1.7	6.1	5.6
1 mmol/l	Moyenne (mmol/l)	0.84	1.03	0.87	0.95
	Ecart type (σ)	0.02	0.03	0.02	0.04
	Précision (2σ) %	4.1	5.4	5.7	9.4
100 µmol/l	Moyenne (µmol/l)	85.6	87.5	92.0	95.5
	Ecart type (σ)	3.0	3.2	3.1	4.4
	Précision (2σ) %	7.0	7.2	6.7	9.2
10 µmol/l	Moyenne (µmol/l)	11.2	11.1	10.7	11.4
	Ecart type (σ)	0.5	0.5	0.4	0.5
	Précision (2σ) %	9.5	9.8	7.9	8.5

La précision de la méthode (définie comme deux fois l'écart type) obtenue pour la gamme des fortes concentrations (autour de 10 mmol/l) semble optimale en utilisant l'aire du pic de réduction (1.7 %). En effet l'instabilité de la solution empêche l'utilisation de la hauteur du pic de réduction qui semble se dédoubler et qui conduit à sous estimer la valeur réelle de la concentration. L'utilisation de la hauteur et de l'aire du pic d'oxydation induit une précision inférieure (respectivement 6.1 % et 5.6 %).

IV. Mesures électrochimiques des sulfures dans les écosystèmes profonds océaniques

Dans la gamme inférieure (concentrations autour de 1 mmol/l) la précision est dégradée mais elle reste correcte au vu de la précision requise pour une mesure *in situ* dans ces environnements (voir *Chapitre I*). Dans ce cas, l'utilisation de la hauteur du pic semble donner un meilleur résultat que l'utilisation de l'aire du pic (respectivement 4.1 % et 5.4 % de précision sur la mesure).

La méthode avec pré-concentration adaptées aux concentrations plus faibles présente une précision d'environ 7 % pour des concentrations autour de 100 $\mu\text{mol/l}$. Pour les très faibles concentrations cette précision reste inférieure à 10 %, la limite d'acceptation pour la mesure *in situ*.

Les travaux antérieurs réalisés sur une électrode d'or amalgamé ne nécessitent pas de préconcentration pour les concentrations inférieures à 200 $\mu\text{mol/l}$ (*Brendel et Luther, 1995*). La précision semblerait donc être bien meilleure (1%) mais elle n'est mesurée qu'à partir de 3 échantillons et peu de détails sont donnés quant à son calcul (définition par rapport à l'écart type). Pour les concentrations supérieures à 200 $\mu\text{mol/l}$ la précision obtenue n'est pas mentionnée.

IV.3.4. Etude de la sélectivité et de l'influence du pH

Le pH est un paramètre qui varie différemment selon les milieux étudiés. Lors des étalonnages, le pH de la solution varie fortement du fait de l'augmentation de la concentration en S^{2-} (entre 8.1 et 10.4) (voir *Chapitre I*).

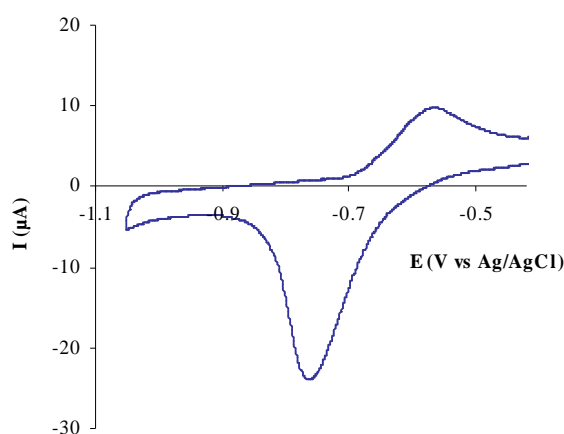


Figure IV.13 : Voltammogramme pour une solution de 500 $\mu\text{mol/l}$ de $[\text{H}_2\text{S}]_i$ à pH = 6.

Nous avons donc testé l'évolution des voltammogrammes en fonction du pH. Pour les pH acides (jusqu'à pH 6), aucune influence n'a été remarquée. Nous ne pouvons présenter de droite de calibration car la stabilité des solutions est beaucoup plus faible à ces pH du fait de la perte de H₂S gazeux dans l'atmosphère.

Pour les pH basiques, un dédoublement du pic est constaté probablement dû à l'instabilité de la solution : apparition de soufre élémentaire (trouble blanc), et de polysulfures.

Des tests réalisés en présence de fortes concentrations de thiosulfate ont montré que la présence de thiosulfate ne présente aucune interférence pour la mesure des ions sulfure.

IV.3.5. Etude de la stabilité dans le temps des électrodes

L'application de cette méthode pour des déploiements de capteurs autonomes nécessite l'étude de l'évolution de la réponse dans le temps. Nous avons choisi de travailler avec une électrode d'argent du fait de sa forte affinité avec les ions sulfure et du fait de sa robustesse. D'autres études ont été réalisées *in situ* par voltammétrie avec des électrodes d'or amalgamé, en direct (Luther *et al.*, 2001a) ou de façon autonome (Luther *et al.*, 2007). Mais le reconditionnement de ces électrodes nécessite l'emploi de sels de mercure et implique un appareillage relativement encombrant. Par ailleurs à ce jour aucune série de données acquises *in situ* sur plusieurs mois n'a été présentée.

Il est donc important d'étudier le comportement à moyen ou long terme des électrodes d'argent en milieu sulfuré. Nous avons donc étudié l'évolution de la pente des droites de calibration en fonction du temps de trempage dans de l'eau de mer artificielle enrichie en ions sulfure (concentration autour de 1 mmol/l).

Excepté le premier étalonnage, la pente de la droite de calibration obtenue pour la hauteur du pic de réduction est stable (autour de -39 μ A par mmol/l) (Figure IV.14). Pour les trois autres droites d'étalonnage (intensité du pic d'oxydation, aire du pic de réduction et aire du pic d'oxydation), il se produit une augmentation des pentes en fonction du temps. Mais le suivi est pour l'instant trop court pour pouvoir tirer des conclusions sur le comportement dans le temps de cette électrode. Par ailleurs étant donné le contact prolongé de l'électrode avec le milieu sulfuré, un protocole de nettoyage différent de celui utilisé précédemment doit être employé. Nous avons appliqué un potentiel de -2 volts pendant un temps plus important (> 180 secondes) et de multiples cycles de balayage de potentiel. Pour envisager une application à long

IV. Mesures électrochimiques des sulfures dans les écosystèmes profonds océaniques

terme *in situ*, il sera important de définir un nouveau protocole de nettoyage systématique de l'électrode.

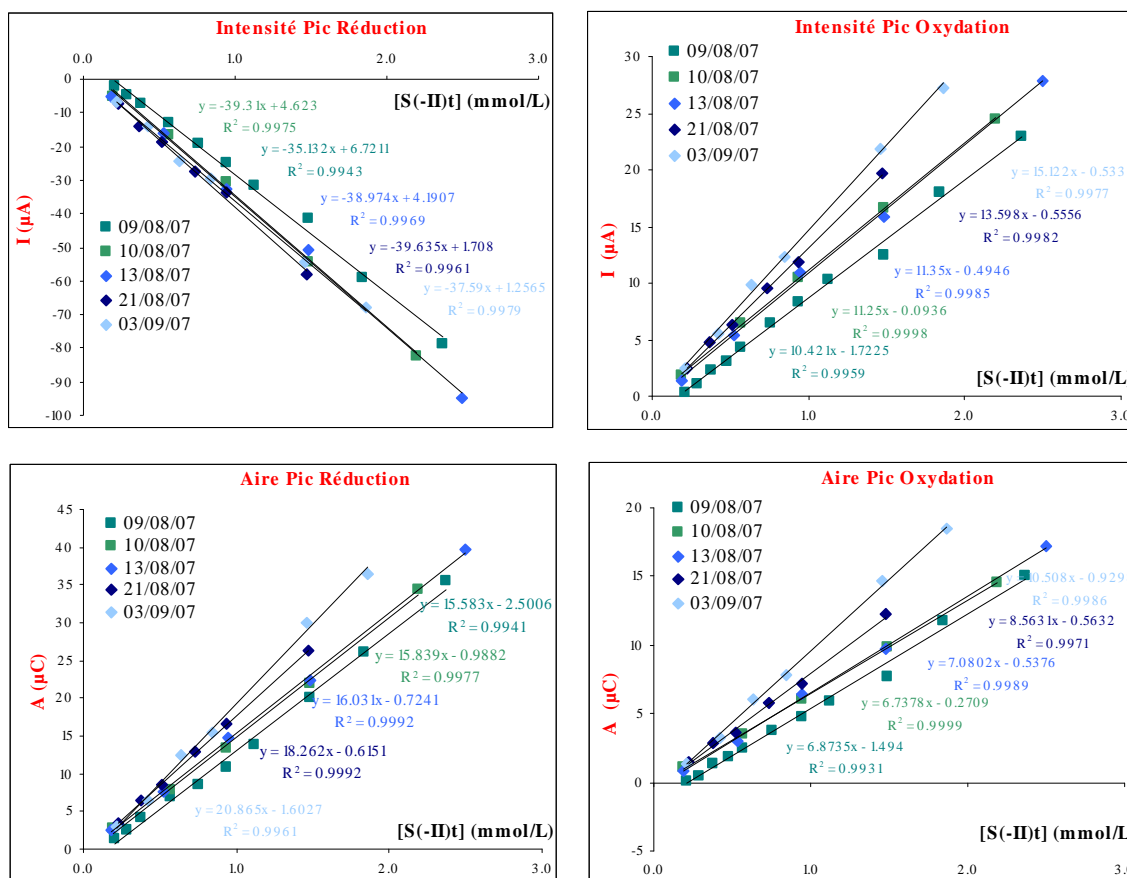


Figure IV.14 : Evolution des droites de calibration en fonction du temps de trempage d'une microélectrode d'argent dans un milieu eau de mer artificielle + sulfure (concentration autour de 1 mmol/l), durant 25 jours (du 9 août au 3 septembre 2007).

IV.3.6. Conclusion

La gamme de concentrations couverte par la méthode voltammétrique sur électrode d'argent est très large (5 µmol/l – 23 mmol/l). Il sera nécessaire d'adapter le temps de pré-concentration en fonction des gammes de concentrations trouvées *in situ*. Quoiqu'il en soit cette méthode a un temps de réponse beaucoup plus long que la méthode de mesure voltammétrique sur l'or amalgamé pour les concentrations inférieures à 200 µmol/l. En effet le temps de mesure est entre 2 et 7 minutes selon le temps de préconcentration alors que la mesure est instantanée pour les mesures sans préconcentration par la méthode avec une électrode d'or amalgamé (Brendel et Luther,

1995). La méthode colorimétrique quant à elle nécessite l'attente d'une vingtaine de minutes pour que la réaction soit totale (Cline, 1969).

Cette méthode voltammétrique ne semble pas affectée par les variations d'acidité pour les faibles pH.

On ne note pas d'interférence du thiosulfate. La méthode devrait permettre une discrimination des ions sulfure libres et des polysulfures par l'interpolation des pics. Pour cela, d'autres expériences devront être réalisées. Par ailleurs la méthode sans pré-concentration pour des concentrations inférieures (jusqu'à 30 $\mu\text{mol/l}$) semble applicable avec des électrodes de plus grandes surfaces (entre 0.033 et 0.516 cm^2).

La méthode établie pour les faibles concentrations en sulfure semble difficilement compatible avec les milieux hydrothermaux. En effet cette méthode est fortement liée à la diffusion des espèces à la surface de l'électrode lors de la phase de pré-concentration. Or le milieu est très fluctuant dans de tels environnements. Mais à ce jour aucune méthode même qualitative n'a permis d'acquérir des données sur des durées dépassant quelques jours et cette méthode comme alternative ou complément à la potentiométrie mérite d'être approfondie.

IV.4. La mesure indirecte des ions sulfure

Dans l'objectif de développer une méthode totalement autonome, nous avons examiné la possibilité d'accéder à la concentration en ions sulfure du milieu sans calibration.

Les ions chlorure sont présents en très grande quantité dans l'eau de mer. Ils forment du chlorure d'argent à la surface de l'argent à des potentiels supérieurs à 0.05 V.

Sachant que le produit de solubilité d'AgCl (1.56×10^{-10} à 25 °C) est très supérieur à celui d'Ag₂S, les ions chlorure sont remplacés spontanément par les ions sulfure (1.6×10^{-49} à 18 °C). Cette différence de solubilité a été utilisée pour développer une nouvelle méthode de mesure des ions sulfure.

IV.4.1. Méthode

La méthode se divise donc en trois étapes :

- 1 : Formation d'AgCl à la surface de l'électrode.
- 2 : Attente d'un temps fixe pour le déplacement des espèces.
- 3 : Réduction de l'AgCl restant et du Ag₂S formé.

La *Figure IV.15* suivante illustre de façon très simplifiée les différentes étapes de la méthode et les états de surface de l'électrode associés :

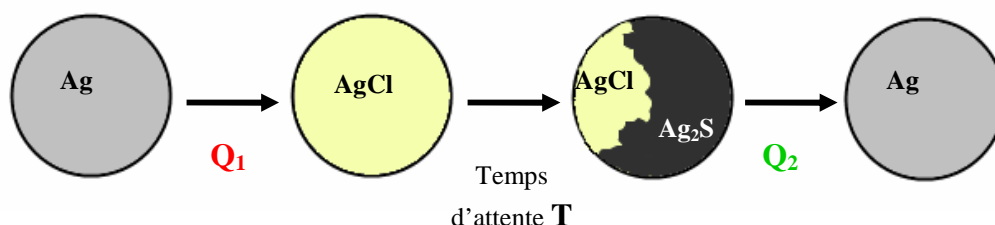


Figure IV.15 : Schéma simplifié des états de surface de l'électrode après chaque étape.

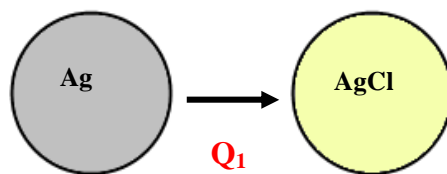
a. Oxydation des chlorures.

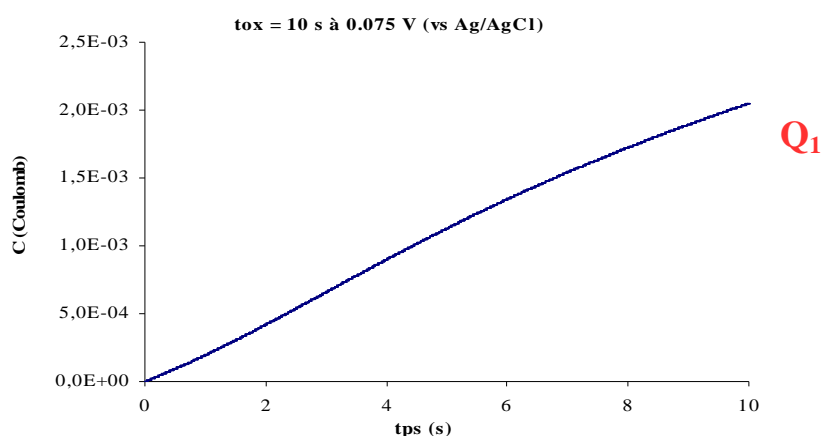
Figure IV.16 : Etape de formation du chlorure d'argent

Un potentiel de 0.075 V est imposé à l'électrode pendant 10 secondes pour former de l'AgCl (Réaction IV.6) : la quantité d'AgCl produite à la surface de l'électrode est connue grâce à la quantité d'électricité mesurée : Q_1 (Équation IV.2).



Équation IV.2 :
$$Q_1 = n F S \Gamma_{ox} = \int I dt$$

Avec n = le nombre d'électrons, F = la constante de Faraday (C), S = la surface de l'électrode (cm^2), Γ_{ox} = concentration surfacique d'AgCl (mol/cm^2), I = l'intensité (A) et t le temps (s).

Figure IV.17 : Formation d'AgCl en surface de l'électrode ($t = 10 \text{ s}$, $E = 0.075 \text{ V}$).

b. Attente d'un temps fixe pour le déplacement des espèces.

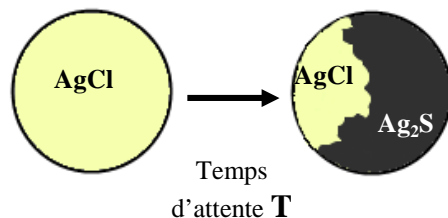


Figure IV.18 : Etape de substitution du chlorure par le soufre.

Sachant que le produit de solubilité d'AgCl est très supérieur à celui d'Ag₂S, les ions chlorure sont remplacés spontanément par les ions sulfure pour former de l'Ag₂S à la surface de l'électrode (Réaction IV.7).



La Figure IV.19 illustre l'évolution du potentiel à courant nul en fonction du temps lors de la substitution totale des ions chlorure par les ions sulfure dans des solutions à différentes concentrations de sulfure total.

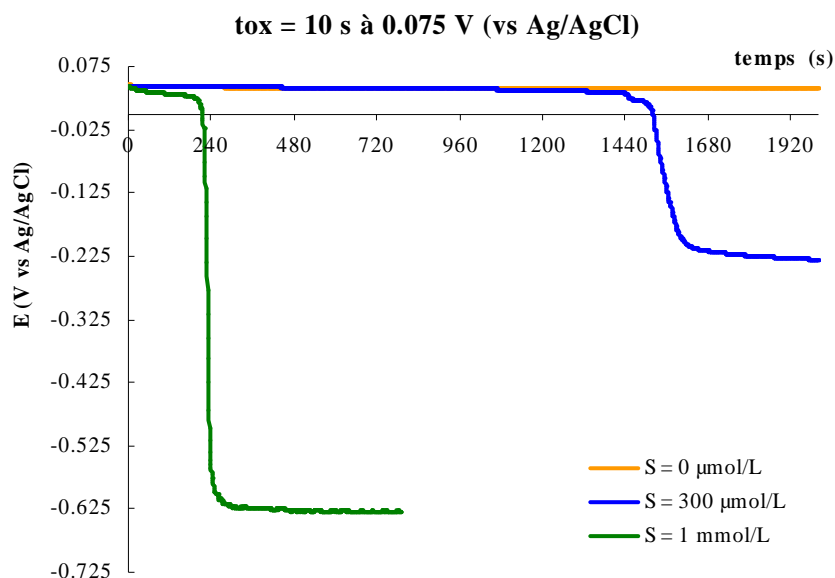


Figure IV.19 : Evolution du potentiel à courant nul en fonction du temps après formation d'AgCl à la surface de l'électrode d'argent pendant 10 secondes à 0.075 V (avec S(-II)t = 0 μmol/l, 300 μmol/l et 1 mmol/l).

La chute de potentiel indique la formation d'Ag₂S en surface. On note un déplacement du potentiel très rapide pour les fortes concentrations. Pour la solution à concentration en ions sulfure plus faible le potentiel après l'équilibre décroît lentement. En effet la surface de l'électrode est recouverte progressivement d'Ag₂S jusqu'à former une électrode indicatrice des ions sulfure Ag/Ag₂S/S²⁻ alors que pour les fortes concentrations cet équilibre est atteint beaucoup plus rapidement. La différence de potentiel d'équilibre entre les deux concentrations (300 μmol/l et 1 mmol/l) peut également indiquer la formation d'un sulfure d'argent différent (formation de polysulfures d'argent à la surface de l'électrode). Le temps d'attente pour un déplacement total des ions chlorure est dépendant de la concentration en sulfure total dans la solution.

c. Réduction par voltammétrie linéaire de l'AgCl restant



Figure IV.20 : Etape réduction de l'AgCl restant.

La Figure IV.21 présente la réduction de l'AgCl restant. Le pic de la réduction d'Ag₂S est également représenté. On mesure la quantité d'électricité correspondante à la réduction de l'AgCl restant, Q₂, par intégration du pic de réduction (Figure IV.21). La différence Q₁ – Q₂ donne la quantité de Cl⁻ déplacés.

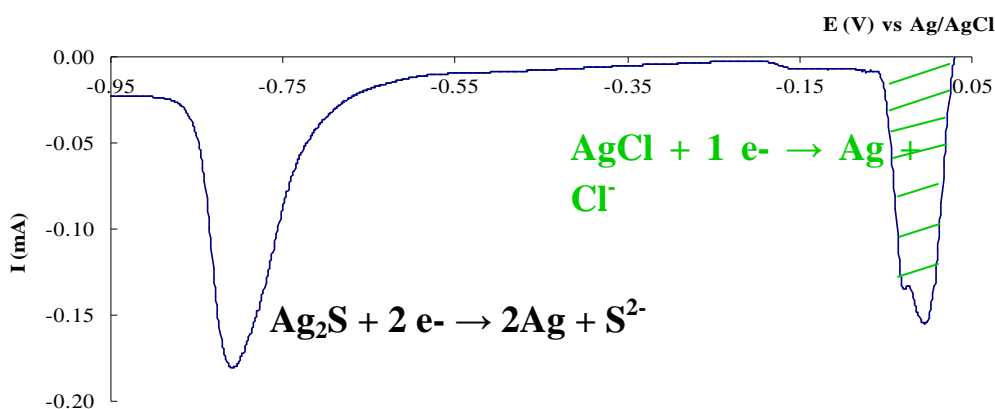


Figure IV.21 : Réduction de l'AgCl restant à la surface de l'électrode (50 mV/s) pour un temps d'oxydation de 10 secondes à 0.075 et une concentration en sulfure total de 2 mmol/l.

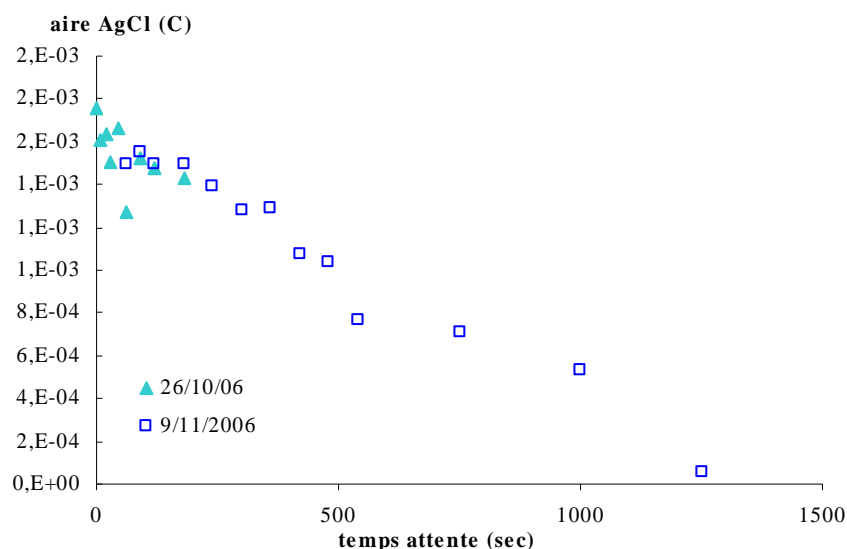


Figure IV.22 : Suivi de l'aire du pic de la réduction d'AgCl restant en fonction du temps d'attente pour une concentration en sulfure total de 300 $\mu\text{mol/l}$ après formation d'AgCl à la surface de l'électrode d'argent pendant 10 secondes à 0.075 V.

La Figure IV.22 donne la relation entre le temps d'attente lors de la substitution et la surface du pic de réduction d'AgCl. Conformément à nos suspicions la surface du pic est fortement dépendante du temps d'attente : plus ce temps est grand plus l'aire est faible et moins il reste d'AgCl sur l'électrode.

Après calcul de la quantité de Cl⁻ déplacés, la Figure IV.23 confirme cette linéarité liée au temps d'attente pour la substitution.

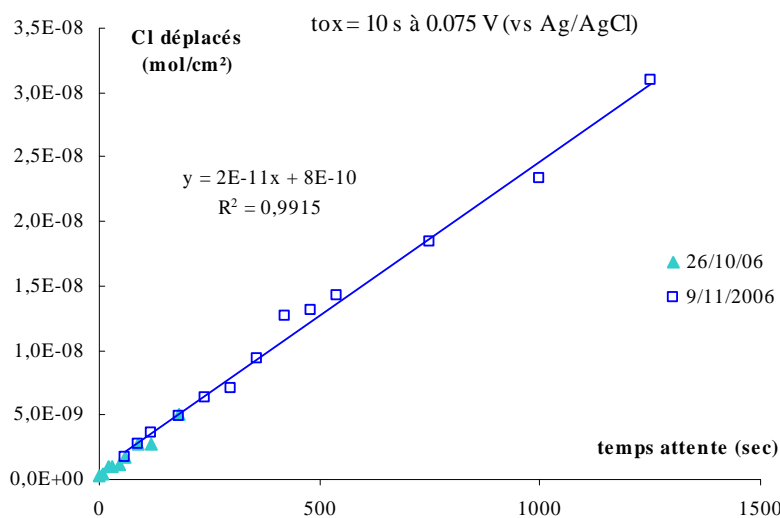


Figure IV.23 : Suivi de la quantité d'ions chlorure déplacés en fonction du temps d'attente pour une concentration en sulfure total de 300 $\mu\text{mol/l}$ après formation d'AgCl à la surface de l'électrode d'argent pendant 10 secondes à 0.075 V.

IV.4.2. Paramètres

Il y a donc plusieurs étapes et plusieurs paramètres interagissant à prendre en compte :

- la quantité d'AgCl formé (mode de formation : potentiel fixe ou variable ; vitesse de balayage, gamme de potentiels...),
- l'état de la surface de l'électrode,
- le temps d'attente qui va dépendre de la gamme de concentrations de sulfure total dans la solution,
- la réduction d'AgCl (vitesse de balayage gamme de potentiels),
- des paramètres externes (convection, température...).

IV.4.3. Calibration et précision

En théorie, la courbe de la quantité d'ions chlorure déplacés en fonction de la concentration en sulfure total de la solution doit être linéaire. La *Figure IV.24* présente cette droite pour des concentrations entre 210 $\mu\text{mol/l}$ et 2.2 mmol/l .

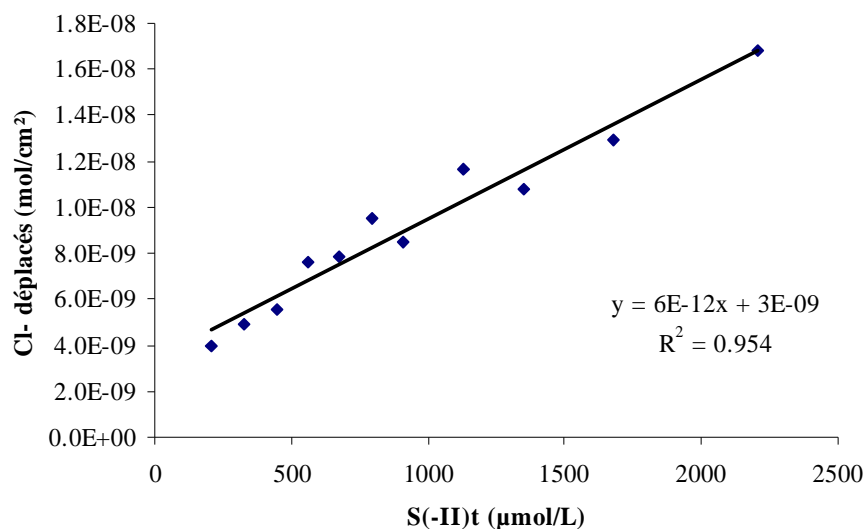


Figure IV.24 : Droite d'étalonnage des ions sulfure par la méthode de substitution des ions chlorure.

On note une certaine linéarité de la courbe des ions chlorure déplacés en fonction de la concentration en ions sulfure mais avec une trop forte dispersion de la réponse pour

obtenir une méthode quantitative précise. La répétabilité de la mesure est faible : pour une concentration en sulfure de 1 mmol/l, sur 10 échantillons mesurés, l'écart type est de l'ordre de 20 % de la moyenne des ions chlorure déplacés.

IV.4.4. Conclusion

Cette méthode originale confirme bien la théorie de déplacement des ions chlorure par les ions sulfure à la surface de l'électrode d'argent. Toutefois un grand nombre de paramètres interviennent sur la précision de la mesure. La diffusion des espèces à la surface de l'électrode est notamment dépendante de la convection et il semble fort probable qu'elle soit également dépendante de la température. Un travail approfondi reste nécessaire pour établir ou non la compatibilité de la méthode aux écosystèmes profonds qui, pour certains, présentent des fluides avec de fortes variations de flux et de température.

Conclusion

Des électrodes potentiométriques Ag/Ag₂S ont été fabriquées électrochimiquement ou par simple réaction chimique des ions sulfure et de l'argent. Un suivi de l'évolution de la pente a été réalisé, montrant une bonne reproductibilité sur trois mois quel que soit le mode de fabrication. Cette étude confirme la faisabilité de mesures autonomes par potentiométrie, mesures fiables sur plusieurs semaines à quelques mois. Des déploiements autonomes de sondes potentiométriques de sulfure, basées sur cette étude et développées à Ifremer ont été réalisés jusqu'à présent sur une à deux semaines et doivent faire l'objet de déploiement à plus longue durée dans le cadre d'observatoires « fond de mer ». La stabilité des électrodes sur le très long-terme (1 an) reste à valider.

Nous avons montré que la mesure par voltammétrie avec l'électrode d'argent permet de travailler dans une gamme de concentrations très large : de 30 µmol/l à 23 mmol/l, couvrant la plupart des milieux profonds étudiés. Cette méthode est donc adaptée aux fortes teneurs dans les sédiments associés à des sources de méthane ou certains habitats hydrothermaux (de 1 à 20 mmol l⁻¹).

Afin d'atteindre des concentrations plus faibles, les ions sulfure peuvent être pré-concentrés sur l'électrode avant d'être réduits. Ainsi nous avons pu abaisser la gamme des concentrations accessibles à 5 µmol/l.

Les méthodes mises au point pour le dosage des ions sulfure par voltammétrie sur une très large gamme de concentrations ont permis d'établir les spécifications pour le développement d'un potentiostat autonome immergeable en grande profondeur en partenariat entre Ifremer et NKE. Cet appareil sera testé *in situ* en novembre 2007.

Enfin, l'étude préliminaire d'une nouvelle méthode basée sur la différence de solubilité entre le chlorure d'argent et le sulfure d'argent a montré la faisabilité de cette approche sans calibration mais d'autres études sont nécessaires pour en améliorer la précision et évaluer sa compatibilité avec les conditions rencontrées dans les écosystèmes profonds.

**V. Une nouvelle méthode de mesure
du silicate sans réactifs en milieu
marin**

Sommaire

INTRODUCTION	153
V.1. MATERIELS ET METHODES	154
V.1.1. Réactifs et solutions	154
V.1.2. Méthode colorimétrique	154
V.1.3. Méthodes électrochimiques.....	155
V.1.4. Prélèvement des échantillons.....	156
V.2. RESULTATS ET DISCUSSION	156
V.2.1. Etudes préliminaires	156
V.2.2. Chrono-ampérométrie.....	162
V.2.3. Etude de l'interférence du phosphate	163
V.2.4. Oxydation du molybdène.....	164
V.2.5. La méthode semi-autonome	167
V.2.6. Inter-comparaison de la méthode semi-autonome avec la méthode classique sur des échantillons naturels.....	169
V.2.7. Méthode sans réactif.....	171
CONCLUSION	174

Introduction

Le silicate est un élément indispensable pour les organismes vivants dans les milieux aquatiques. C'est également un des éléments traceurs qui permet d'évaluer le mélange des masses d'eaux océaniques et de déterminer leur origine (*Chapitre I*). Sa détermination dans l'eau de mer est basée sur la réaction de sels de molybdène en milieu acide pour former un complexe silicomolybdique. Cette technique basée sur la spectrophotométrie est largement utilisée, notamment lors d'analyses de routine, du fait de sa grande précision (*Chapitre II*). ANAIS est un des seuls analyseurs colorimétriques adaptés pour la mesure *in situ* du silicate en profilant dans la colonne d'eau jusqu'à 1000 mètres de profondeur (*Vuillemin et al., 1999; Thouron et al., 2003*). Les principaux inconvénients de ces analyseurs colorimétriques sont : leur encombrement, leur poids et leur manque d'autonomie du fait de la nécessité de réactifs et de leur besoin en énergie (*Chapitre III*). Des méthodes alternatives basées sur la détermination électrochimique du complexe silicomolybdique ont été présentées par *Carpenter et al. (1997)* puis *Hodgson et Pletcher (1998)* car le silicate n'a pas de propriétés électrochimiques. Une avancée vers la miniaturisation de ces capteurs et la diminution de leur besoin en énergie requiert l'utilisation de nouvelles méthodologies. Or, l'électrochimie permet d'accéder à d'excellentes caractéristiques pour l'analyse de composés *in situ* (précision, limite de détection, temps de réponse, reproductibilité, faible consommation d'énergie...).

Dans ce chapitre, nous présentons les étapes du développement d'une nouvelle méthode de mesure du silicate sans réactifs. Pour cela le comportement électrochimique du complexe silicomolybdique a premièrement été étudié. Puis l'étude de l'oxydation du molybdène a permis de choisir les conditions expérimentales pour former *in situ* du molybdate. A ce stade du développement de la méthode, nous avons intercomparé les mesures électrochimiques avec les mesures colorimétriques d'échantillons réels prélevés et mesurés à bord du R/V Porlarstern lors de la mission Drake ANT XXIII/3. Enfin par la séparation de l'anode et de la cathode une méthode complètement autonome en réactifs a pu être mise au point. Cette étude a fait l'objet de la rédaction de deux publications présentées en annexe (*Lacombe et al., 2007a; Lacombe et al., 2007b*).

V.1. Matériels et méthodes

V.1.1. Réactifs et solutions

Toutes les solutions ont été préparées dans de l'eau Milli-Q (Système Millipore Milli-Q) avec des sels de qualité analytique. L'eau de mer artificielle utilisée pour les standards de calibration et les échantillons de silicate et de phosphate a été préparée à une salinité de 34.7 g l^{-1} , avec 32.13 g de chlorure de sodium (NaCl), 7.13 g de sulfate de magnésium heptahydraté ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et 0.17 g de carbonate de sodium (NaCO_3) par litre d'eau Milli-Q.

Les standards de calibration ont été préparés avec de l'hexafluorosilicate de sodium (Na_2SiF_6 , Merck) et du phosphate de potassium diacide (KH_2PO_4 , Merck) selon le protocole de WOCE (*Gordon et al.*, 1993).

Les trois réactifs utilisés pour la détermination spectrophotométrique du silicate sont :

- une solution d'heptamolybdate d'ammonium acidifiée (10 g d'heptamolybdate d'ammonium, 40 mL d'acide sulfurique 5N ajusté à 1000 mL d'eau Milli-Q),
- une solution d'acide oxalique (7g d'acide oxalique et 50 mL d' H_2SO_4 dans 1000 mL d'eau Milli-Q + 1mL d'Aérosol 22 (Sigma)),
- une solution acide ascorbique (17.8 g d'acide ascorbique + 25 mL d'acétone dans 1000 mL d'eau Milli-Q + 1mL d'Aérosol 22).

V.1.2. Méthode colorimétrique

La méthode colorimétrique est basée sur la méthode de *Le Corre et Treguer (1976)*. La comparaison de la méthode colorimétrique avec la méthode voltammétrique a été réalisée en laboratoire avec un Auto-Analyseur Technicon II (AAII, Bran Luebbe). La comparaison des deux méthodes à bord du R/V Polarstern a été réalisée sur un Auto-Analyseur Skalar. La ligne de base est faite grâce à de l'eau de mer artificielle. Les solutions standards ont été testées en laboratoire au retour de la mission avec des standards commerciaux (OSIL) et ne présentaient pas de déviation par rapport à ces standards.

Nous avons réalisé des tests de reproductibilité à bord. Les précisions obtenues pour différentes gammes de concentrations sont présentées dans le *Tableau V.1*. Elles sont réparties selon les gammes de concentrations entre 1.5 et 2.9%. Cette précision est obtenue par une multiplication de l'écart type par 2 (2σ).

Tableau V.1 : Précision de la méthode colorimétrique à bord du Polarstern pour différentes gammes de concentrations en silicate.

Concentrations ($\mu\text{mol/l}$)	0-10	10-20	20-40	40-50	60-70	80	90	100	110-120	120-140
Précision (%)	1.9	2.9	1.8	2.8	2.2	1.5	2.0	2.1	2.6	1.9

V.1.3. Méthodes électrochimiques

Les voltammétries cycliques et linéaires ainsi que la chronoampérométrie sont réalisées à partir d'un potentiostat μ -Autolab III (Métrohm). Les électrodes à disque tournant (RDE) sont actionnées par un contrôleur RDE (Métrohm). Les voltammogrammes sont enregistrés dans une cellule de mesure à trois électrodes. Les électrodes de travail sont en carbone vitreux, platine ou or et ont une aire de 0.07 cm^2 (Métrohm). Tous les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol l}^{-1}$). L'électrode de carbone vitreux est polie avec un film d'oxyde d'aluminium (3M Aluminium Oxide, $1 \mu\text{m}$) avant chaque mesure. La méthode chronoampérométrie est mise en œuvre avec une électrode tournante à 1000 tours par minute (rpm) en carbone vitreux portée à un potentiel constant de 200 mV.

L'électrode de molybdène (Good Fellow Metals, pureté= 99.9%) a une aire de 1.2 cm^2 .

Les mesures électrochimiques avec ajout de réactifs sont réalisées dans une solution de 100 mL d'eau de mer artificielle avec du molybdate de sodium à 10 mmol l^{-1} et le pH est ajusté à 1.5 avec de l'acide sulfurique 5N. Les mesures sont réalisées après 6 minutes à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pour la méthode semi-autonome le molybdate est produit par l'oxydation anodique du molybdène : électrolyse à intensité constante de 50 mA pendant 420 secondes dans une cellule de 5 mL. Le pH est ajusté à 1.5 avec de l'acide sulfurique 5N.

Pour la méthode sans réactif, nous avons séparé les compartiments (de 3 mL chacun) de la cellule de mesure par une membrane en polyéthylène poreux. L'électrode de molybdène, l'électrode de référence et l'électrode de travail sont placées dans le compartiment anodique alors que la contre électrode est dans le compartiment cathodique. Le molybdate est produit par oxydation anodique du molybdène : électrolyse à intensité constante de 50 mA pendant 360 secondes.

V.1.4. Prélèvement des échantillons

Le prélèvement des échantillons d'eau de mer et l'acquisition des données CTD (Conductivité, Température, Profondeur) ont été réalisés durant la campagne Drake ANT XXIII/3 à bord du R/V Polarstern pendant l'été austral 2006. Le trajet aller, de Punta Arenas (Chili) à la Péninsule Antarctique s'est déroulé du 14 janvier 2006 au 26 janvier 2006 ; alors que le trajet retour s'est déroulé du 31 janvier 2006 au 8 février 2006.

Parmi les 105 stations CTD réalisées et analysées par colorimétrie (phosphate, nitrate et silicate), les échantillons de 22 profils ont pu être analysés avec à la fois la méthode colorimétrique et la méthode voltammétrique semi-autonome :

- 8 stations durant le trajet aller avec 22 prélèvements à chaque station,
- 14 stations durant le trajet retour avec entre 11 et 22 prélèvements à chaque station.

L'eau de mer est collectée dans des bouteilles Niskin de 12 L montées sur une rosette Sea-Bird SBE 32 équipée d'une CTDO₂ Sea Bird SBE 11.

Les échantillons sont collectés dans des flacons Nalgène selon la méthode d'échantillonnage de *Gordon et al. (1993)* et sont analysés soit immédiatement après échantillonnage soit stockés à 4 °C et analysés dans les 8 heures.

Deux bouteilles sont fermées à la même profondeur à la station DRA 075, et des tests de reproductibilité des deux méthodes sont réalisés à plusieurs stations.

V.2. Résultats et discussion

V.2.1. Etudes préliminaires

Comme les échanges électroniques sont extrêmement dépendants de la nature des matériaux, nous avons premièrement évalué les domaines d'électroactivité de divers matériaux dans l'eau de mer. Des voltammogrammes ont été obtenus dans l'eau de mer artificielle (à 34.7 g l⁻¹ et pH 8.1) sur des électrodes en carbone vitreux, nickel, platine, argent, or, tungstène et molybdène.

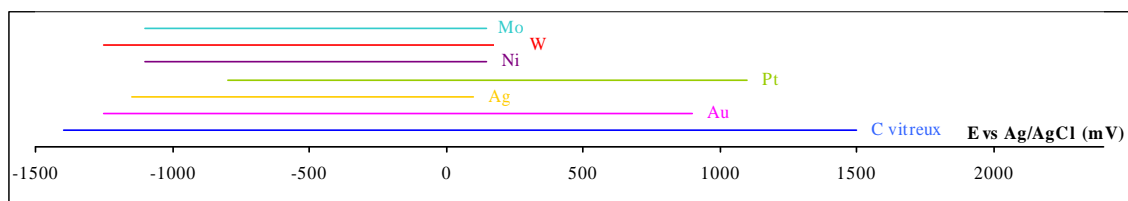
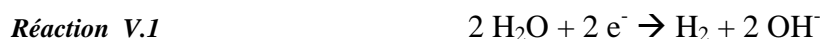


Figure V.1 : Domaines d'électroactivité des électrodes en carbone vitreux, nickel, platine, argent, or, tungstène et molybdène dans l'eau de mer artificielle (pH 8.1).

Ces régions, représentées sur la *Figure V.1*, sont limitées par la réduction de l'eau (*Réaction V.1*), l'oxydation de l'eau (*Réaction V.2*) ou l'oxydation du métal comme par exemple pour les électrodes d'argent (*Réaction V.3*) et de molybdène (*Réaction V.4* à *Réaction V.6*).



Le silicate est une espèce électro-inactive, sa détection électrochimique implique donc le traitement de l'échantillon avec une solution acide de molybdate de sodium, pour former l'anion de Keggin : $\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ (*Réaction V.7*).



Ce complexe présente deux pics de réduction et deux pics d'oxydation des espèces réduites sur le carbone vitreux, le platine et l'or (*Figure V.2*). Les voltammogrammes obtenus dans des solutions contenant le complexe silicomolybdique sur carbone vitreux présentent deux pics de réduction bien formés à 350 mV et 240 mV et deux pics d'oxydation à 400 mV et 290 mV (vs Ag/AgCl).

La linéarité des intensités des 4 pics en fonction de la concentration en silicate est également montrée entre $0.3 \mu\text{mol l}^{-1}$ et $145 \mu\text{mol l}^{-1}$ par la *Figure V.3*.

L'argent est inutilisable comme électrode de détection des complexes de part sa réaction avec les ions chlorure en eau de mer. Par ailleurs il a été montré que l'anion de Keggin passivait la surface de l'argent pour les réactions d'oxydoréduction (*Lee et Gewirth, 2002*). Pour des raisons de cohérence toutes les expériences sont réalisées sur le carbone vitreux mais elles pourraient de la même manière être réalisées sur or ou platine.

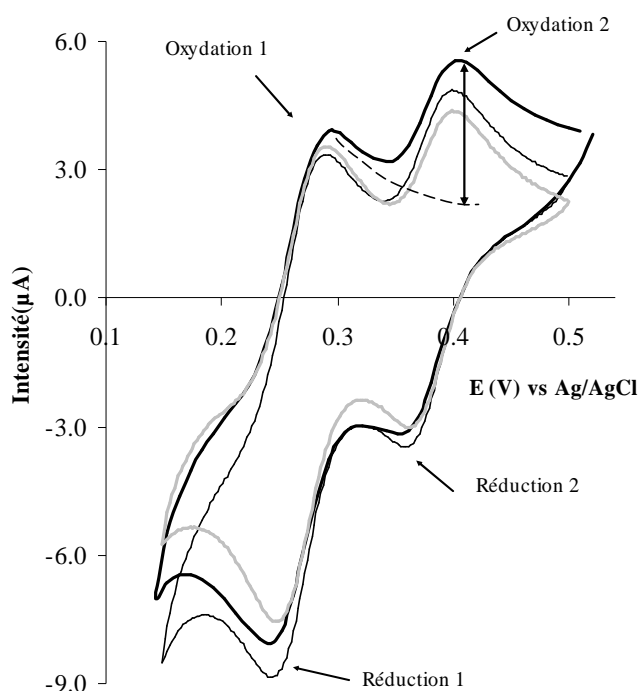


Figure V.2 : Voltammogrammes en eau de mer artificielle sur une électrode d'or (ligne noire épaisse), sur une électrode de platine (ligne noire fine) et sur une électrode de carbone vitreux (ligne grise) avec : $\text{Si(OH)}_4 = 145 \mu\text{mol l}^{-1}$, molybdate = 10 mmol .l^{-1} , $\text{pH} = 1.5$ et vitesse de balayage = 200 mV.s^{-1} . Une extrapolation selon la loi de Cottrell est représentée par une ligne en pointillés.

La précision de la méthode pourrait être améliorée en changeant le post-traitement des voltammogrammes. Comme la réaction à l'électrode est limitée par la diffusion, il est possible d'extrapoler l'intensité pour les potentiels après le pic selon l'équation de Cottrell (Équation V.1). Cette intensité décroît avec le temps et donc le potentiel (*Bard et Faulkner, 2001*) (Figure V.2).

Équation V.1
$$I = n F A C D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2}$$

Avec A = la surface de l'électrode (cm^2) et D = le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Cette méthode augmente la précision des données de l'Oxydation 2 et de la Réduction 1 d'environ 0.9 %.

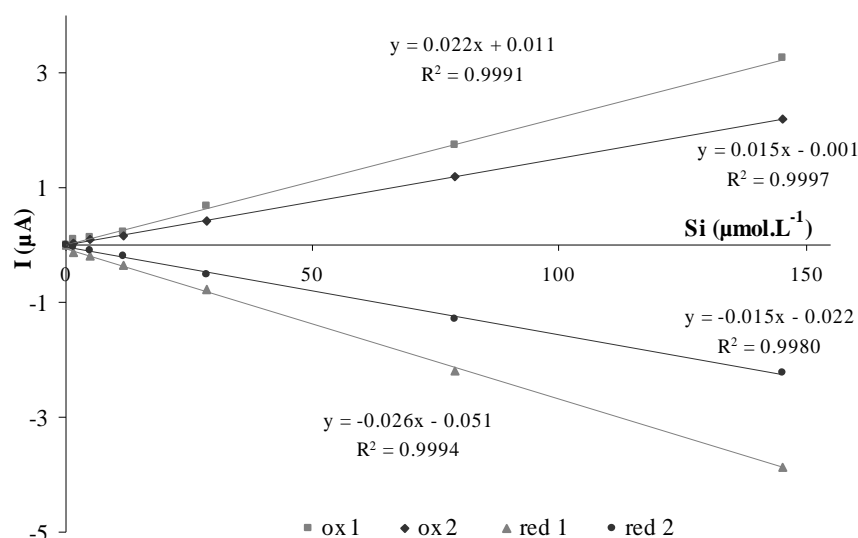


Figure V.3 : Droites de calibration de $0.3 \mu\text{mol l}^{-1}$ à $145 \mu\text{mol l}^{-1}$ obtenues pour les deux pics d'oxydation et les deux pics de réduction.

Le complexe est formé après 6 minutes. Le voltammogramme à très faible vitesse de balayage sur une électrode tournante de la Figure V.4a présente deux vagues de réduction avec des potentiels de demi-vague ($I = I_{\text{lim}}/2$) à 335 mV pour la première réduction et 246 mV pour la deuxième réduction.

Ce voltammogramme à l'état stationnaire montre que la première réduction implique deux électrons alors que la deuxième réduction implique trois électrons, en accord avec les études précédentes (Carpenter *et al.*, 1997). La première réduction est donc la réduction du molybdène (VI) en molybdène (IV) et la seconde réaction est la réduction du molybdène (IV) en molybdène (I). Par ailleurs, la courbe $I(E)$ lors du balayage aller est semblable à la courbe $I(E)$ lors du balayage retour ce qui signifie que les produits formés sont des produits solubles n'altérant pas la surface de l'électrode.

Ce système obéit à la loi des systèmes irréversibles, on peut donc déduire de l'Équation V.2 les deux coefficients de transfert cathodique (β) pour caractériser le système (Bard *et Faulkner*, 2001).

$$\text{Équation V.2} \quad E = \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{I_0}{I_{\text{lim}}} + \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{I_{\text{lim}} - I}{I}$$

Avec R = la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T = la température absolue (Kelvin), F = la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C}$), β le coefficient de transfert cathodique, I_0 est l'intensité du courant d'échange, et I_{lim} l'intensité limite.

V. Une nouvelle méthode de mesure du silicate sans réactif en milieu marin

La *Figure V.4b* permet la détermination de β , égal à 0.5 pour la réduction 1 et 0.8 pour la réduction 2.

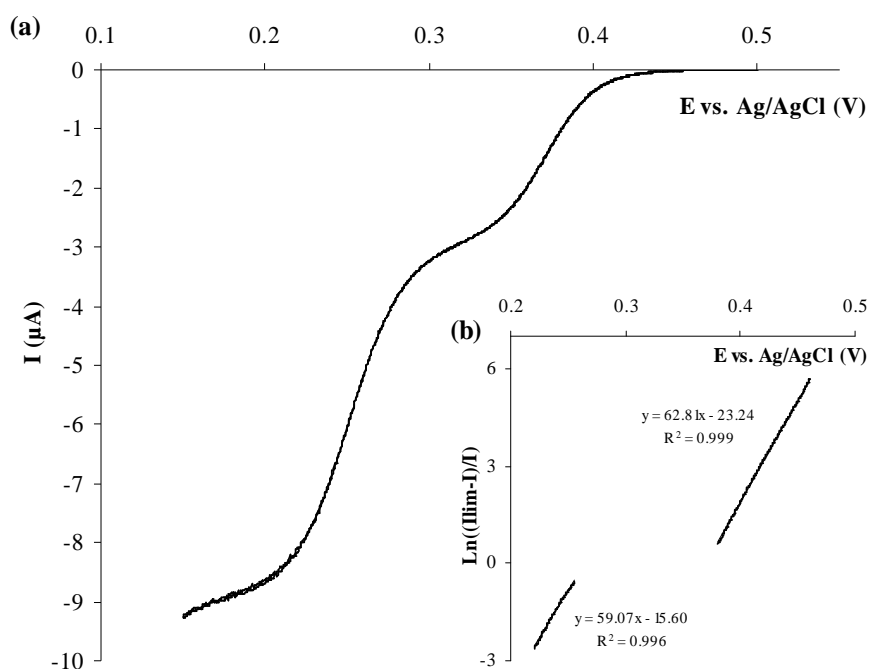


Figure V.4: (a) Voltammogramme à très faible vitesse de balayage (5mV/s) sur une électrode tournante de carbone vitreux (1000 rpm) dans de l'eau de mer artificielle à $100 \mu\text{mol l}^{-1}$ de $\text{Si}(\text{OH})_4$; (b) $\text{Ln}((I_{\text{lim}} - I)/I) = f(V)$ droites correspondantes permettant de calculer le coefficient de transfert cathodique.

Comme la réaction de complexation est fortement dépendante de la température cette influence est quantifiée par la détermination des vitesses de complexation du molybdosilicate de $1.4 \text{ }^\circ\text{C}$ à $24.8 \text{ }^\circ\text{C}$ en mesurant l'intensité du premier pic de réduction en fonction du temps (*Figure V.5a*). Nous avons donc déterminé les constantes de vitesse k en fonction de la température (*Figure V.5b*). Selon la loi d'Arrhenius (*Équation V.3*), la pente de la droite présentée en *Figure V.5c* donne la valeur de l'énergie d'activation divisée par la constante des gaz parfaits. Cette valeur à pH 1.5 est d'environ 54 kJ mol^{-1} . Cette énergie sera particulièrement utile pour modéliser et corriger l'effet de la température pour un futur capteur de silicate utilisable *in situ*.

Équation V.3
$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Avec k = constante de cinétique, A = facteur pré-exponentiel et E_A = énergie d'activation (J mol^{-1}).

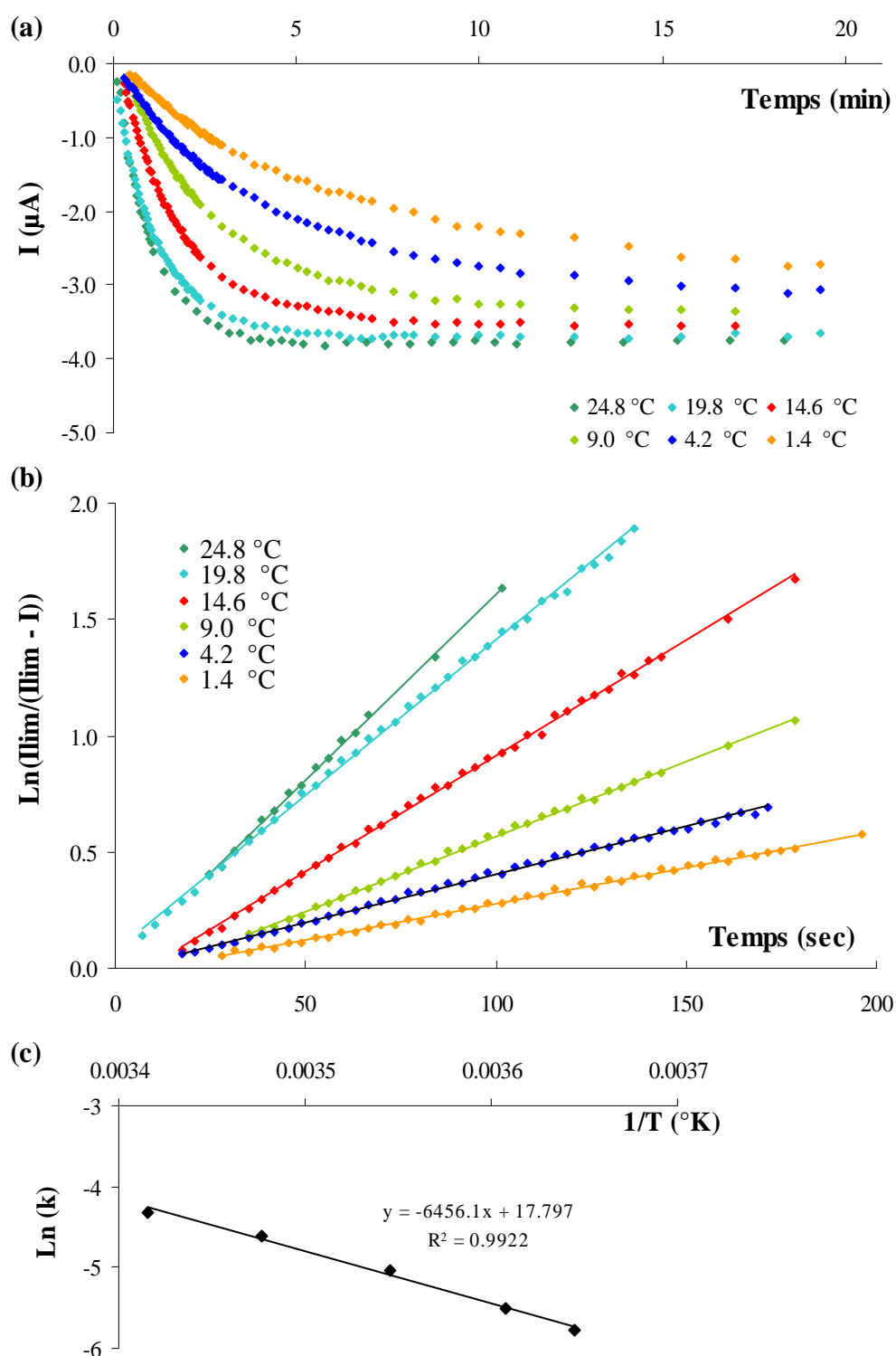


Figure V.5 : Cinétique de la complexation du molybdosilicate à différentes températures par la mesure de l'intensité du premier pic de réduction en fonction du temps ; (b) droites $\text{Ln}(I_{\text{lim}} / (I_{\text{lim}} - I)) = f(\text{temps})$ correspondantes pour calculer la constante de vitesse k ; (c) droites $\text{Ln}(k) = f(1/T (\text{K}))$ correspondantes pour calculer l'énergie d'activation E_A .

La réduction du molybdate sur le carbone vitreux est présentée par la *Figure V.6* par trois voltammogrammes linéaires consécutifs à 50 mV/s. Le premier pic à -200 mV/s est dû à la réduction de l'oxygène dissous. La réduction du molybdate est caractérisée par le deuxième pic à -410 mV. Ce dernier augmente à chaque balayage si l'électrode n'est pas polie alors qu'après polissage le voltammogramme recouvre sa première apparence. Cette augmentation progressive de l'intensité des pics (à chaque balayage la hauteur de pic est multipliée par deux) pourrait suggérer une polymérisation des molybdates à la surface de l'électrode, multipliant par deux le nombre d'électrons échangés à chaque réduction (*Krishnan et al., 2007*).

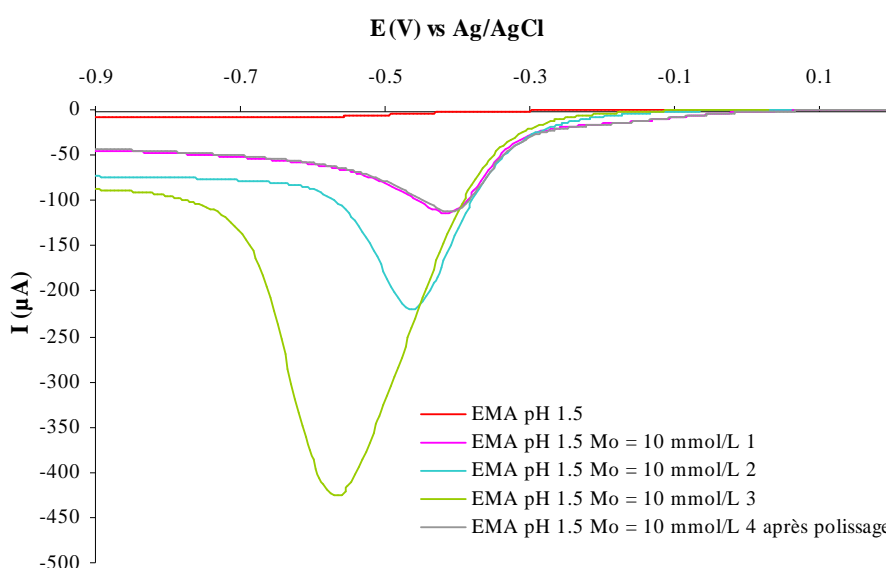


Figure V.6 : Voltammogrammes sur carbone vitreux à 50 mV/s, en eau de mer artificielle + molybdate à 10 mmol l⁻¹ : premier, second et troisième voltammogrammes consécutifs et après polissage de l'électrode.

V.2.2. Chrono-ampérométrie

L'intensité lorsque l'électrode de travail est portée à un potentiel de 200 mV pour éviter la modification de la surface, présente une réponse linéaire en fonction de la concentration en silicate (molybdate = 10 mmol l⁻¹ et pH = 1.5). Cette réponse est montrée par la *Figure V.7* avec une électrode de carbone vitreux tournant à 1000 rpm.

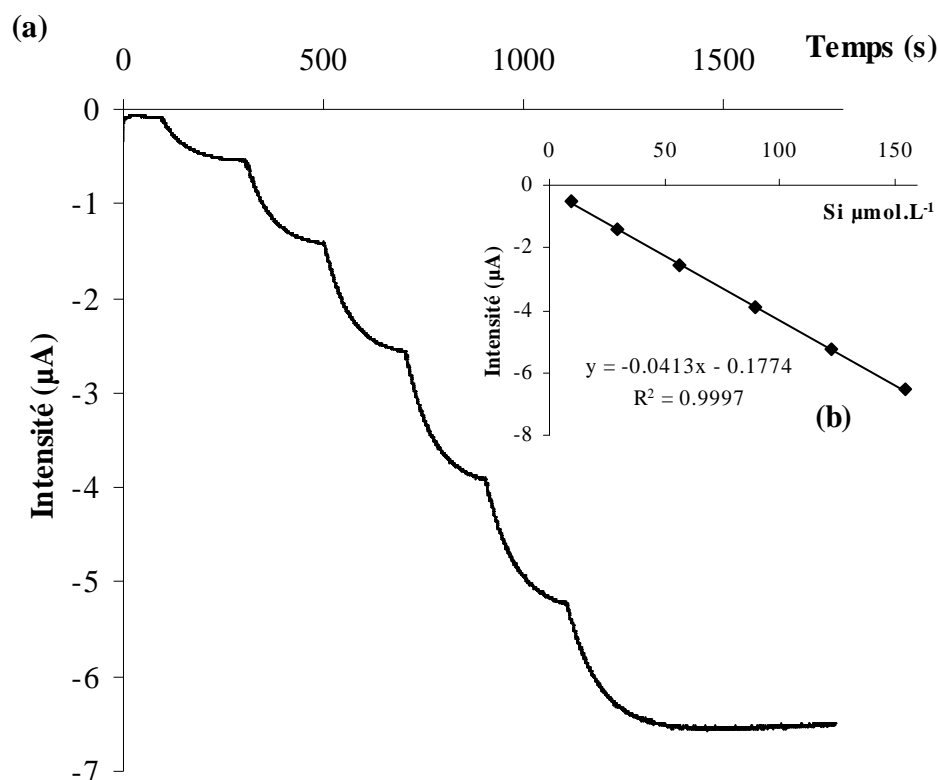


Figure V.7 : (a) Mesure chrono-ampérométrique sur électrode tournante de carbone vitreux (RDE : 1000 rpm) pour plusieurs concentrations en silicate (10, 30, 56, 90, 122 et 155 $\mu\text{mol l}^{-1}$) et (b) droite de calibration correspondante.

V.2.3. Etude de l'interférence du phosphate

Des méthodes ont été proposées pour étudier l'interférence du phosphate sur la mesure du silicate. Elles sont basées sur la différence de vitesse de formation des complexes silicomolybdique et phosphomolybdique (Hodgson et Pletcher, 1998). La Figure V.8 illustre cette différence avec premièrement la réponse très rapide du phosphate puis la réponse plus lente du silicate. La valeur à l'état stationnaire donne la concentration en silicate + phosphate alors que le premier palier donne la valeur en phosphate. Cette différence de vitesse peut donc être utilisée pour s'affranchir de l'interférence du phosphate sur la mesure du silicate. Par ailleurs cette interférence ne semble pas être significative au vu des concentrations de phosphate rencontrées dans l'océan ouvert. Nous avons réalisé des expériences supplémentaires pour caractériser cette interférence avec deux rapports de concentrations différents (silicate / phosphate = 56 et 6 : $\text{Si(OH)}_4 = 90 \mu\text{mol l}^{-1}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 1.6 \mu\text{mol l}^{-1}$ et $\text{Si(OH)}_4 = 10 \mu\text{mol l}^{-1}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 1.6 \mu\text{mol l}^{-1}$). Aucune différence significative n'a été rencontrée pour les méthodes voltammétrique et chrono-ampérométrique.

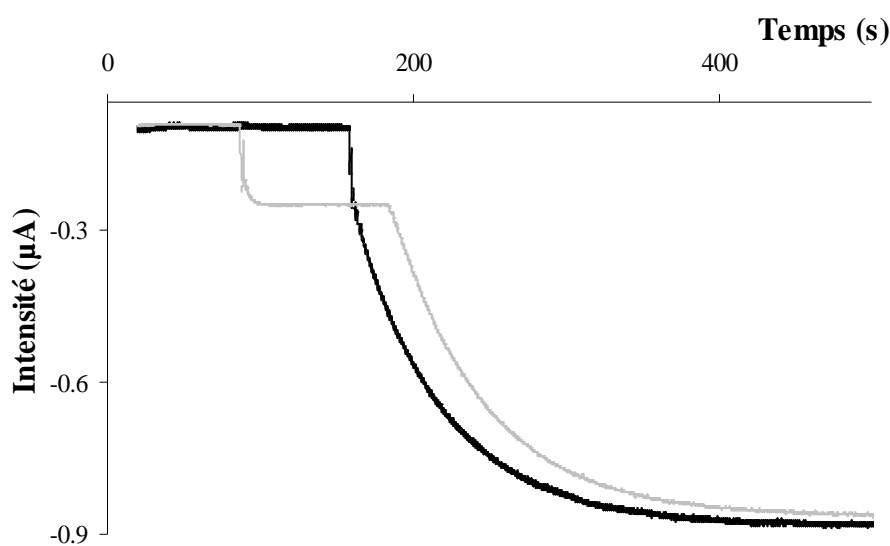


Figure V.8 : Différence entre la vitesse de formation du silicomolybdate et du phosphomolybdate (eau de mer artificielle pH 1.5, molybdate = 10 mmol l^{-1} , chronoampérométrie RDE : 1000 rpm) : addition séparée de phosphate à $9.4 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ puis de silicate à $10.0 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ (en gris) ; et addition simultanée de phosphate à $9.4 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ et de silicate à $10.0 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ (en noir).

V.2.4. Oxydation du molybdène

Le but de cette étude est de développer une nouvelle méthode de détermination du silicate sans réactifs. Pour cela, nous avons étudié différents moyens de disposer de molybdates sans ajout de réactifs. Le premier est l'adsorption de molybdates sur carbone poreux mais cette adsorption ne semble pas suffisamment efficace pour une détection du silicate dans les gammes de concentrations très faibles rencontrées dans l'océan.

Nous avons ensuite eu recours à l'oxydation du molybdène dans divers milieux (H_2SO_4 0.5 mol l^{-1} , NaOH 0.5 mol l^{-1} , H_2SO_4 0.5 mol l^{-1} + NaCl 30 g l^{-1} et eau de mer artificielle). Les courbes intensité potentiel sont présentées en Figure V.9a. Les branches anodiques des droites de Tafel sont décrites (Figure V.9b) par l'Équation V.4.

Équation V.4
$$\ln j = \ln j_0 + \alpha n F R^{-1} T^{-1} \eta$$

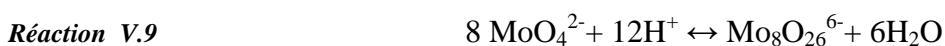
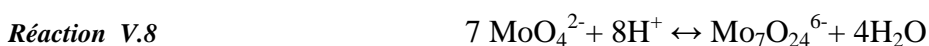
Avec j = la densité de courant (A.cm^{-2}), j_0 = la densité de courant d'échange (A.cm^{-2}), α = le coefficient de transfert anodique, η = le surpotentiel (V), F = la constante de Faraday (C), n = le nombre d'électron et R = la constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

L'oxydation électrochimique du molybdène en milieux alcalin et acide a été étudiée par Hull (1972). Dans les deux milieux le mécanisme de dissolution anodique passe par

la formation de molybdène (III) aux faibles surtensions et de molybdène (V) aux valeurs supérieures.

Des mesures d'impédance par l'oxydation anodique de Mo en milieu alcalin ont été réalisées par *Armstrong et al.* (1977). Elles ont montré que chaque nouvelle couche avait une valence entre III et VI. *Bojinov et al.* en 1995 et 1996 ont ensuite étudié la transpassivité du molybdène dans des solutions d'acide sulfurique. Les courbes de polarisation du Mo dans H_2SO_4 0.5 mol l^{-1} peuvent être divisées en trois régions : la première région de Tafel où le logarithme du courant varie linéairement avec le potentiel E ; la région de transition dans laquelle une courbure prononcée est observée sur la courbe $\text{Log } i - E$ et la seconde région de Tafel où le courant augmente lentement avec le potentiel (*Bojinov et al.*, 1995). La pente de la droite de Tafel est de 20.5 et la densité de courant d'échange est de $10^{-9.3} \text{ A.cm}^{-2}$. Il est admis qu'en circuit ouvert le molybdène est presque complètement couvert d'une couche d'espèces de Mo(III) (avec soit une couche d'espèces *chimisorbées*, soit un fin film d'oxyde-hydroxyde) qui est oxydé en Mo(IV). Aux faibles potentiels positifs on observe une augmentation continue de la couche de Mo(IV). Aux potentiels supérieurs à -0.2 V une oxydation supplémentaire de Mo(IV) en Mo(V) commence. Aux potentiels proches de -0.1 V , la couverture de Mo(V) atteint son maximum pour former Mo(VI) en solution ((*Bojinov et al.*, 1995; *Bojinov et al.*, 1996; *Itagaki et al.*, 1997).

Le molybdate en solution aqueuse acide est en équilibre avec l'heptamolybdate et l'octamolybdate selon la *Réaction V.8* et la *Réaction V.9*.



Il a été montré que l'espèce dominante était MoO_4^{2-} dans la gamme de pH 7-12, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ dans la gamme de pH 3-5 et $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{6-}$ aux pH inférieurs à 2 (*Cruywagen et Heyns*, 1987; *Wang et al.*, 1998; *Krishnan et al.*, 2007).

V. Une nouvelle méthode de mesure du silicate sans réactif en milieu marin

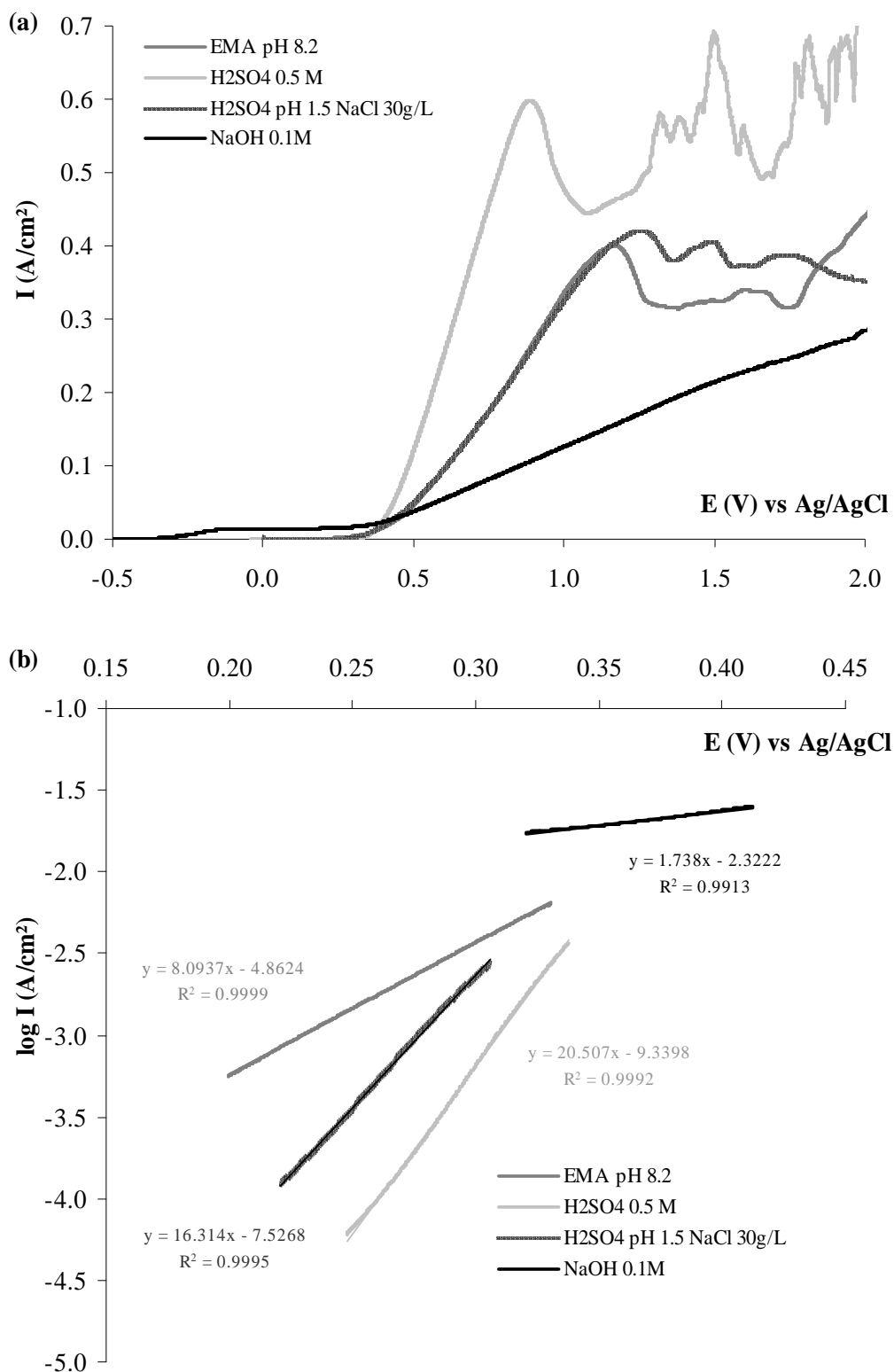


Figure V.9 : (a) Oxydation du molybdène en eau de mer artificielle à pH 8.1, acide sulfurique 0.5 mol l⁻¹, acide sulfurique 0.5 mol l⁻¹ et chlorure de sodium 30 g l⁻¹ à pH 1.5 et hydroxyde de sodium 0.5 mol l⁻¹, (b) droites de Tafel correspondantes.

En milieu alcalin les vagues anodiques correspondent à la formation d'oxydes ou hydroxydes de molybdène (III), (IV) et (VI). La pente de la droite de Tafel est de 1.7 et la densité de courant d'échange est de $10^{-2.3}$ A.cm⁻². En eau de mer artificielle nous avons déterminé la pente de la droite de Tafel à 8.1 et la densité de courant d'échange à $10^{-4.9}$ A.cm⁻². Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour l'oxydation du molybdène dans différents milieux (*Cruywagen et Heyns, 1987; Wang et al., 1998; De Rosa et al., 2004*). Grâce à l'Équation V.4 nous avons déterminé le facteur αn , égal à 6.3. L'oxydation du molybdène en milieu H₂SO₄ 0.5 mol l⁻¹+ chlorure de sodium 30 g l⁻¹ est très similaire à l'oxydation du molybdène en eau de mer artificielle.

V.2.5. La méthode semi-autonome

Une méthode semi-autonome pour la détermination de la teneur en silicate a donc été développée grâce à l'oxydation anodique du molybdène, la complexation du produit d'oxydation avec le silicate et la détection du complexe par voltammétrie cyclique. Le molybdate est produit dans une cellule de mesure contenant un échantillon de petit volume (5 mL). Le pH est ajusté à 1.5. La quantité de molybdate formée est contrôlée par l'application d'une intensité constante de 50 mA à l'électrode de molybdène. La quantité d'électricité nécessaire pour former le molybdate en large excès est donnée par la loi de Faraday (Équation V.5).

$$\text{Équation V.5} \quad Q = n F \cdot V \cdot C = I \cdot t$$

Avec Q = la quantité d'électricité (Coulombs), V = le volume (cm³), C = la concentration en molybdate (mol.cm⁻³), I = l'intensité (A) et t = le temps (s).

Nous avons testé plusieurs temps d'oxydation du molybdène en suivant la vitesse de formation du complexe silicomolybdique grâce à la mesure de l'intensité du premier pic d'oxydation en fonction du temps par voltammétrie cyclique sur carbone vitreux (*Figure V.10*).

C'est logiquement l'oxydation de 420 secondes correspondant à une concentration en molybdate de 7.3 mmol l⁻¹ qui fournit le courant limite le plus fort (2.5 µA). Par ailleurs la formation du complexe est obtenue plus rapidement. La vitesse de la réaction possède donc une constante plus élevée pour l'oxydation de 420 s ($9.7 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹) que pour l'oxydation de 360 s ($8.2 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹). Ces constantes sont en accord avec celles obtenues par *Carpenter et al., (1997)*.

V. Une nouvelle méthode de mesure du silicate sans réactif en milieu marin

La réaction globale (oxydation + complexation) prend ainsi environ 15 minutes à pH 1.5 et 22°C avec un ajout de 30 μL d' H_2SO_4 5N. La limite de détection est de 1 $\mu\text{mol/l}$.

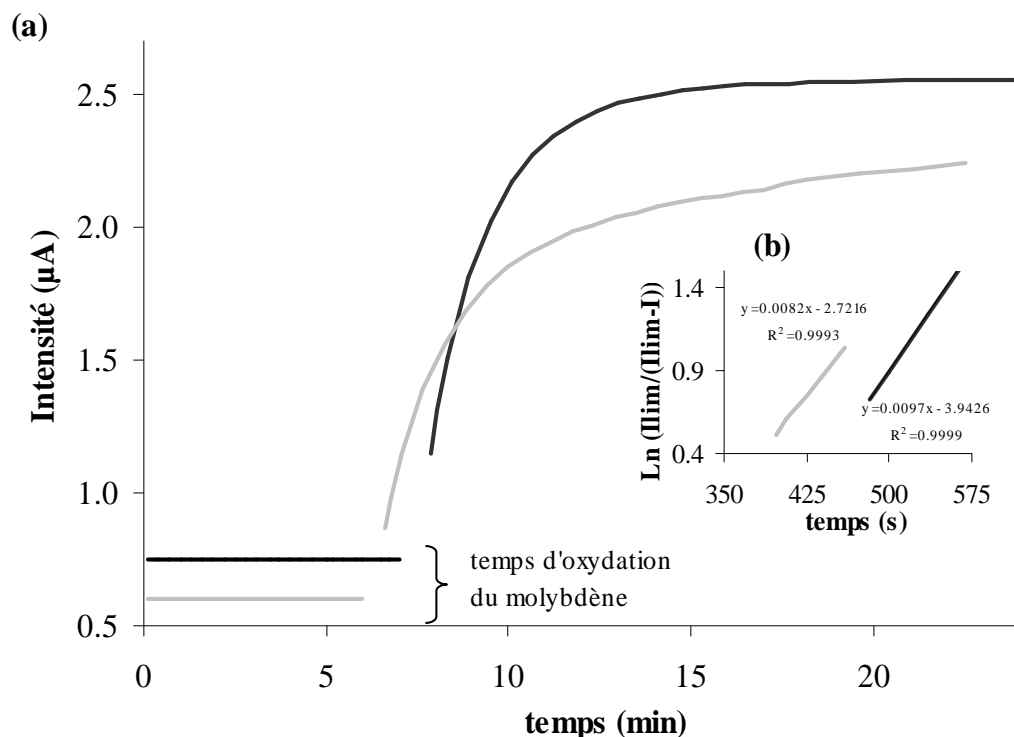


Figure V.10 : (a) Vitesses de complexation du molybdosilicate après plusieurs temps d'oxydation du molybdène (360 s en gris et 420 s en noir) (à 22 °C, et $\text{Si}(\text{OH})_4 = 200 \mu\text{mol l}^{-1}$) obtenues grâce au suivi de l'intensité du premier pic d'oxydation en fonction du temps (après ajout d'acide sulfurique jusqu'à pH 1.5). (b) droites $\text{Ln}(I_{\text{lim}} / (I_{\text{lim}} - I)) = f(\text{temps})$ correspondantes.

La concentration en silicate est calculée à partir des 4 droites de calibration obtenues par chaque pic d'oxydation et de réduction. Une bonne corrélation est observée pour les valeurs entre 5 mol l^{-1} et 170 mol l^{-1} pour les 4 pics.

Avant d'appliquer cette méthode à bord, nous avons réalisé une intercomparaison avec la méthode classique colorimétrique et des tests de reproductibilité. Pour les plus fortes concentrations (154 mol l^{-1}), la précision est de 2.3% pour la moyenne des 4 concentrations obtenues par les 4 droites de calibration alors que pour chaque droite prise séparément elle est entre 1.3 et 7.0 %. Pour des concentrations plus faibles (36 mol l^{-1}), la précision est de 3.3% pour la moyenne des 4 concentrations obtenues par les 4 droites de calibration alors que pour chaque droite prise séparément elle est entre 3.0 et 11.7 % (Tableau V.2).

Tableau V.2 : Tests de reproductibilité en laboratoire pour la méthode semi-autonome: concentrations obtenues pour les 4 pics des voltammogrammes et moyenne de ces concentrations.

Concentrations ($\mu\text{mol/l}$)	Précision (%)				
	Oxydation 1	Oxydation 2	Réduction 1	Réduction 2	Moyenne
36.6	4.2	3.0	11.7	3.4	3.3
154.1	3.2	7.1	5.0	1.3	2.3

La moyenne des 4 concentrations déduites des 4 droites de calibration semble donc être le meilleur moyen d'obtenir une bonne précision. La précision de l'analyse (pour des concentrations de 154 mol l^{-1}) est inférieure à 2.5 %.

L'intercomparaison en laboratoire avec la méthode spectrophotométrique montre une très bonne corrélation entre les deux méthodes avec un écart d'environ 3 %.

V.2.6. Inter-comparaison de la méthode semi-autonome avec la méthode classique sur des échantillons naturels

Des tests de reproductibilité sont effectués à quatre stations différentes de la campagne Drake : trois mesures sur le même échantillon sont réalisées à trois stations et dix mesures sur le même échantillon sont réalisées pour une profondeur d'une station (Tableau V.3).

Tableau V.3 : Tests de reproductibilité réalisés à bord pour la méthode voltamétrique semi-autonome avec les échantillons des stations : DRA 035, 046, 050 et 063. (n = nombre de mesure et σ = déviation standard, précision = 2σ).

Station	Prof. (m)	n		oxydation 1	oxydation 2	réduction 1	réduction 2	Moyenne
DRA 035	2100	3	Moy.	130.8	138.1	133.9	139.7	135.6
			σ	0.2	4.2	1.9	2.8	0.8
			Préc. %	0.4	6.1	2.9	4.0	1.2
DRA 046	1900	3	Moy.	125.0	134.4	126.9	134.0	130.0
			σ	4.0	2.2	2.2	1.5	1.5
			Préc. %	6.5	3.3	3.5	2.2	2.4
DRA 050	900	3	Moy.	117.4	122.1	115.8	123.5	119.7
			σ	1.2	0.7	2.2	1.1	0.8
			Préc. %	2.1	1.2	3.7	1.8	1.4
DRA 063	570	10	Moy.	92.0	97.0	92.5	94.5	94.0
			σ	2.7	1.9	2.1	1.7	1.4
			Préc. %	5.8	4.0	4.4	3.5	3.0

V. Une nouvelle méthode de mesure du silicate sans réactif en milieu marin

Le *Tableau V.3* montre que la précision est entre 0.4 % et 6.5 % pour la première oxydation, entre 1.2 % et 6.1 % pour la seconde oxydation, entre 2.9 % et 4.4 % pour la première réduction et entre 1.8 % et 4 % pour la deuxième réduction. Finalement la moyenne des quatre concentrations déduites pour chaque droite de calibration présente une précision entre 1.2 % et 3 %. Ces résultats confirment les premiers résultats obtenus en laboratoire montrant que la moyenne des quatre concentrations présente une meilleure précision.

Un profil typique (profondeur en fonction de la concentration en silicate) obtenu dans le Passage de Drake à la station DRA 035 démontre que la méthode voltammétrique semi-autonome en réactifs est en très bon accord avec la méthode d'analyse de spectrophotométrie en flux utilisée conventionnellement pour la mesure du silicate (*Figure V.11*). D'autres profils typiques présentés dans le *Chapitre VI*, chapitre décrivant les masses d'eaux présentes dans le Passage de Drake, montrent la répartition des concentrations en silicate et confirment la très bonne corrélation entre les deux méthodes.

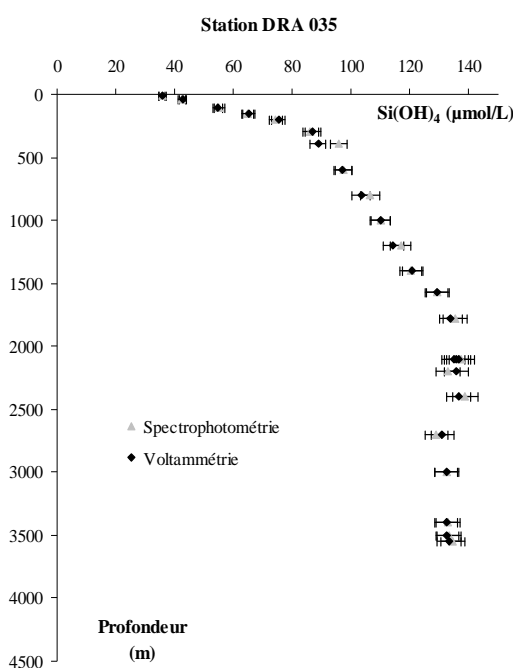


Figure V.11 : Comparaison de la méthode semi-autonome voltammétrique en noir avec la méthode spectrophotométrique en gris pendant la campagne Drake ANT XXIII/3. Profil de concentration en silicate en fonction de la profondeur obtenu à la station DRA 035. Les barres d'erreur horizontales correspondent à la précision de chaque méthode.

Des échantillons analysés de deux bouteilles Niskin fermées à la même profondeur (400 m à la station DRA 075) ont confirmé le bon échantillonnage par ces bouteilles.

L'écart obtenu par la comparaison de l'analyse voltammétrique avec l'analyse colorimétrique est montré par la *Figure V.12*. Pour les plus fortes concentrations ($60\text{--}140\ \mu\text{mol l}^{-1}$), 90 % des échantillons ont un écart inférieur à 5 % avec une moyenne de 2.4 %. Pour les concentrations entre 10 et $60\ \mu\text{mol l}^{-1}$, tous les échantillons ont un écart inférieur à 10 % avec une moyenne de 5.1 %. Pour les concentrations inférieures à $10\ \mu\text{mol l}^{-1}$ l'écart est autour de 20 % et la méthode ne semble donc pas suffisamment précise. La moyenne obtenue pour les concentrations supérieures à $10\ \mu\text{mol l}^{-1}$ est de 3.0 %.

Enfin, le bon recouvrement entre les deux méthodes confirme la faible interférence du phosphate.

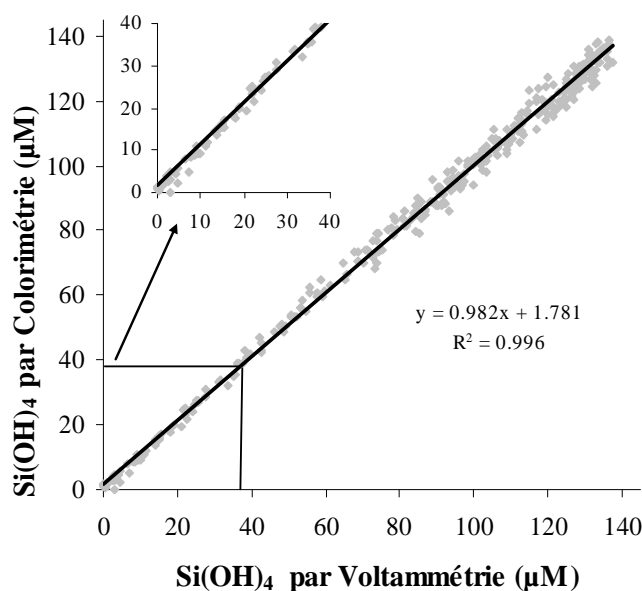


Figure V.12 : Ecart de la méthode voltammétrique en fonction de la méthode colorimétrique pour la totalité des échantillons mesurés par voltammétrie.

V.2.7. Méthode sans réactif

La méthode semi-autonome nécessite d'ajuster le pH à 1.5 par ajout d'acide. Il est possible de s'en affranchir pour rendre la méthode complètement autonome en réactifs. En effet, l'oxydation du molybdène libère des protons dans la cellule de mesure (*Réaction V.6*) qui sont réduits à la cathode. Nous avons donc séparé la cathode de l'anode par une membrane en polyéthylène pour éviter la réduction des protons à la cathode. Le pH obtenu dans la cellule anodique (1.5) après 360 secondes d'oxydation est proche du pH théorique (1.1) calculé grâce à la *Réaction V.6* et à l'*Équation V.5*. Le pH dans la cellule cathodique est d'environ 10.6.

V. Une nouvelle méthode de mesure du silicate sans réactif en milieu marin

La *Figure V.13* montre l'évolution de la concentration en molybdate dans la cellule de mesure en fonction du temps d'oxydation et donc du pH. Dans les courants négatifs, le premier pic est dû à la réduction de l'oxygène (à -100mV environ) alors que le second, à -500 mV environ, est celui de la réduction du molybdate en accord avec les études antérieures (*Krishnan et al., 2007*). L'augmentation de l'intensité du pic est clairement due à l'augmentation de la concentration en molybdate et éventuellement à la polycondensation des molybdates (l'électrode est polie avant chaque mesure).

La *Figure V.14a* montre les droites de calibration pour des concentrations en silicate comprises entre $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ et $152 \mu\text{mol l}^{-1}$ obtenues pour les deux pics d'oxydation et les deux pics de réduction de la méthode sans réactifs. Une très bonne linéarité est observée.

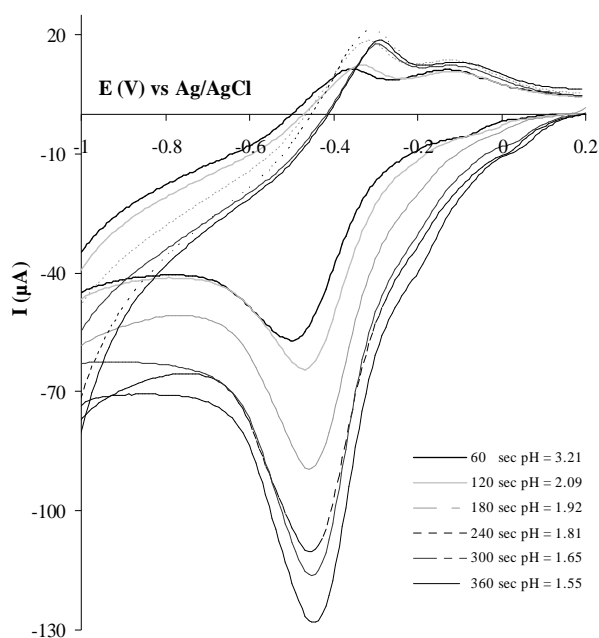


Figure V.13 : Suivi du pH et de la concentration en molybdène en fonction du temps d'oxydation pour la méthode sans réactifs : voltammogrammes obtenus dans la cellule de mesure (proche de l'anode) à 200 mV/s sur carbone vitreux après différents temps d'oxydation du molybdène.

La fin de la réaction est atteinte après un total (oxydation + complexation) de 15 minutes à 19 °C (*Figure V.14b*). Des tests de reproductibilité ont été réalisés montrant une précision de 2.6 % pour une concentration de $100 \mu\text{mol/l}$.

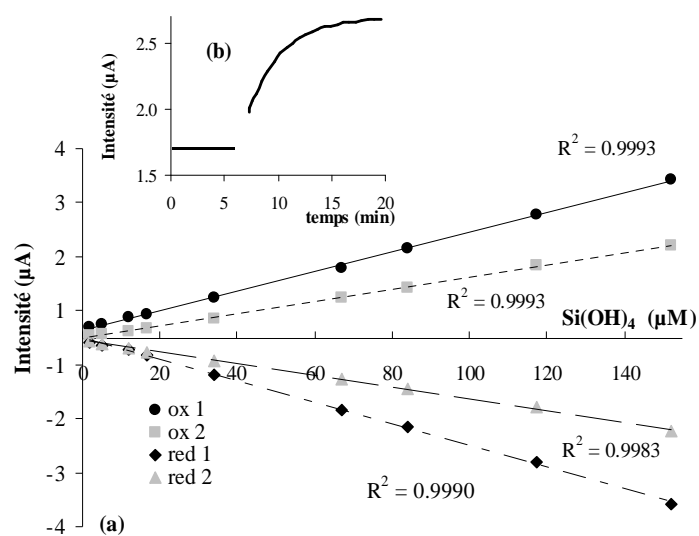


Figure V.14 : Droites de calibration de $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ à $152 \mu\text{mol l}^{-1}$, obtenues avec la méthode sans réactif par voltammétrie cyclique avec les 2 pics d'oxydation et les 2 pics de réduction. (b) vitesses de complexation du molybdosilicate, après une oxydation du molybdène de 360 s, déduite du suivi de l'intensité du premier pic d'oxydation en fonction du temps pour la méthode sans réactif.

Conclusion

Cette étude présente la première méthode autonome en réactifs pour la mesure du silicate. Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que cette nouvelle méthode est adaptable pour des applications environnementales et particulièrement pour le monitoring à long terme des océans.

Un moyen d'augmenter la rapidité de la méthode serait d'augmenter la surface de l'électrode de molybdène et/ou le courant d'oxydation et/ou de diminuer le volume de la réaction.

Pour développer un capteur autonome à long terme il sera nécessaire d'adapter une méthode électrochimique de nettoyage de l'électrode *in situ* à très bas potentiel ou par plusieurs balayages de potentiels. La seconde étape sera le suivi de la stabilité de la mesure dans le temps. Si ce suivi ne s'avère pas satisfaisant, il faudra envisager un protocole de calibration *in situ* par ajout d'un standard.

Une éventuelle interférence du phosphate peut être évitée en utilisant la méthode chrono-ampérométrique basée sur les différences de vitesse. Toutefois les concentrations de phosphate dans l'océan ouvert sont généralement très basses, et sachant que le rapport des concentrations de phosphate et de silicate est grand, le phosphate ne devrait pas interférer avec la mesure de silicate (Liang *et al.*, 2007).

VI. Analyse des masses d'eaux du Passage de Drake

Sommaire

~~~~~

|                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|
| INTRODUCTION .....                                                  | 177 |
| VI.1. LES MASSES D'EAUX DU PASSAGE DE DRAKE .....                   | 178 |
| VI.1.1. <i>Données</i> .....                                        | 178 |
| VI.1.2. <i>Hydrologie du Passage de Drake</i> .....                 | 179 |
| VI.1.3. <i>Description des masses d'eaux</i> .....                  | 186 |
| VI.1.4. <i>Discussion</i> .....                                     | 192 |
| VI.2. LA METHODE D'INVERSION DES MASSES D'EAUX .....                | 193 |
| VI.3. APPLICATION DE LA METHODE D'INVERSION DES MASSES D'EAUX ..... | 196 |
| VI.3.1. <i>Matrices A et W</i> .....                                | 196 |
| VI.3.2. <i>Robustesse des résultats et résidus</i> .....            | 198 |
| VI.3.3. <i>Résultats et discussion</i> .....                        | 200 |
| a. <i>Eaux de surface</i> .....                                     | 200 |
| b. <i>Eaux intermédiaires et profondes</i> .....                    | 200 |
| CONCLUSION .....                                                    | 204 |

~~~~~

Introduction

Les derniers chapitres nous ont donné une description du contexte scientifique, des capteurs existants et des nouvelles méthodes pour l'analyse des paramètres bioactifs en milieu océanique. Or durant cette étude, nous avons participé à une campagne de mesure et de déploiement de mouillages pour monitorer le *Courant Circumpolaire Antarctique* à travers le Passage de Drake (ANT XXIII/3, chef de mission Christine Provost, LOCEAN). L'intercomparaison de la méthode voltammétrique semi autonome établie précédemment avec la méthode colorimétrique (méthode courante d'analyse des ions silicate) a été réalisée lors de la campagne Drake à bord du R/V Polarstern durant l'été austral 2006 (14 janvier – 8 février).

Le Passage de Drake est un endroit idéal pour observer l'ACC (*Courant Circumpolaire Antarctique*), non seulement pour des raisons géographiques évidentes, mais aussi parce que les principaux ingrédients régissant la dynamique de l'ACC y sont particulièrement efficaces (jets intenses, tourbillons, mélange de masses d'eaux topographie chahutée). La plupart des masses d'eaux profondes du globe transitent par ce passage, zone clé de la route froide de la circulation thermohaline globale. Le transport volumique au travers du Passage de Drake est un indice climatique précieux. Or paradoxalement, les variations de ce transport sont encore très mal connues. Le Passage de Drake est une région cruciale dans le système climatique global. Le cœur du projet Drake est une expérience de mesures *in situ* de 36 mois qui, couplée avec les mesures satellitaires altimétriques (TOPEX/POSEIDON et JASON), devrait fin 2009 donner accès aux variations intra saisonnières, saisonnières et interannuelles du transport volumique au passage de Drake sur 17 ans. Un des objectifs du projet Drake est aussi d'identifier précisément les masses d'eaux, leur origine et leur trajectoire et d'étudier le mélange de ces masses d'eaux.

Le but de ce chapitre est de donner un exemple d'application de la mesure du silicate et plus généralement des sels nutritifs en tant que traceurs des masses d'eau. Ainsi par un exemple concret nous témoignerons de l'intérêt du développement de mesures autonomes des paramètres biogéochimiques dans des zones peu accessibles comme l'océan Austral et plus particulièrement le Passage de Drake. Nous allons donc dans un premier temps décrire l'hydrologie du Passage de Drake grâce entre autres aux concentrations en silicate acquises par la méthode voltammétrique semi autonome en réactifs, puis nous décrirons les masses d'eaux présentes dans ce Passage et nous comparerons leurs propriétés à celles obtenues lors d'une campagne WOCE A21 réalisée à bord du R/V Meteor 16 ans plus tôt.

La dernière partie de ce travail sera consacrée à l'utilisation d'une méthode inverse qui permettra à partir des données hydrographiques et géochimiques de très haute

qualité, d'estimer les proportions relatives de contribution des masses d'eaux que nous avons décrites dans la première partie du chapitre.

VI.1. Les masses d'eaux du Passage de Drake

VI.1.1. Données

Le prélèvement des échantillons d'eau de mer et l'acquisition des données CTD (Conductivité, Température, Profondeur) ont été réalisés durant la campagne Drake ANT XXIII/3 à bord du R/V Polarstern pendant l'été austral 2006 (voir § V.1.4).

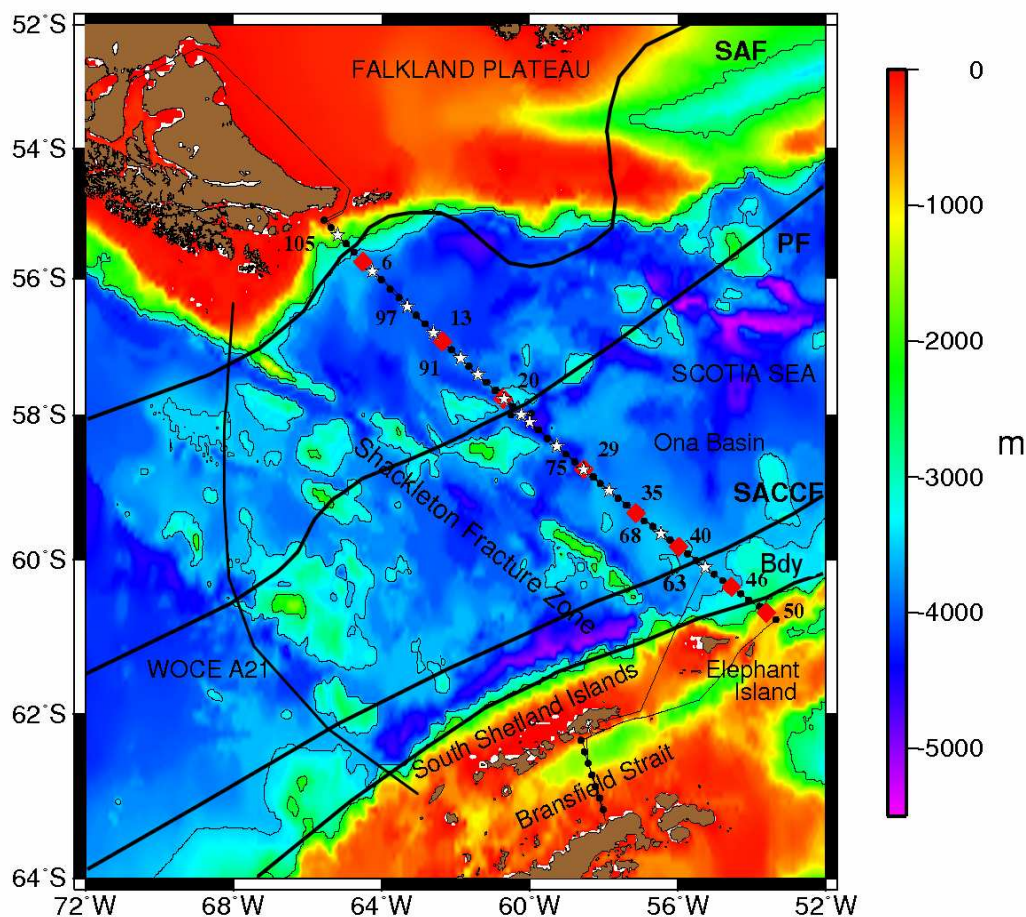


Figure VI.1 : Bathymétrie du Passage de Drake et trajet du R/V Polarstern durant la campagne ANT XXIII/3. Les 8 stations CTD de l'aller sont représentées par des losanges rouges et les 12 stations du retour par des étoiles blanches. Les fronts présents dans la région sont représentés schématiquement par une ligne noire : le front subantarctique (SAF), le Front Polaire (PF), le front du sud de l'ACC (SACCF) et la frontière sud des eaux de l'ACC (Bdy) (d'après Orsi et al., 1995). Le trajet de la campagne WOCE A21 est également représenté par une ligne noire.

Le trajet aller de Punta Arenas (Chili) à la Péninsule Antarctique a eu lieu du 14 janvier au 26 janvier 2006 et le retour du 31 janvier au 8 février 2006 (*Figure VI.1*). Au total 105 déploiements de CTD ont été réalisés pendant la campagne.

VI.1.2. Hydrologie du Passage de Drake

Le Passage de Drake est le lieu le plus étroit par lequel passe le *Courant Circumpolaire Antarctique* (Antarctic Circumpolar Current : ACC). Il y est canalisé entre la Terre de Feu et la Péninsule Antarctique sur environ 600 km alors qu'il s'étend sur plus de 2 fois cette largeur ailleurs. L'ACC, le plus important courant en terme de transport de masse, connecte les trois grands bassins océaniques : l'Atlantique, l'Indien et le Pacifique.

L'ACC transporte de très importants volumes d'eau dans un anneau entourant l'Antarctique et est constitué de noyaux à très grande vitesse, des fronts, séparant les masses d'eau (*Sievers et Nowlin, 1984*). Au niveau du Passage de Drake, il est constitué de zones horizontales séparées par trois fronts majeurs. Les deux fronts caractéristiques de la répartition de l'ACC, le Front Subantarctique (SAF : Subantarctic Front) et le Front Polaire (PF : Polar Front), peuvent être facilement tracés avec les cartes de température. *Orsi et al. (1995)* ont fait référence à un front supplémentaire au sud du Front Polaire, le SACCF (Southern ACC Front). Il existe également un front au niveau de la frontière sud de l'ACC, ci-après nommé le Bdy et anciennement la « frontière des eaux continentales » (Continental Water Boundary : CWB). Ces fronts limitent du nord au sud les zones suivantes : la Zone Subantarctique (SAZ), la Zone du Front Polaire (PFZ), la Zone Antarctique (AZ) et la zone continentale (CZ), dénommée dans notre région Weddell Scotia Confluence (WSC) (*Figure VI.2*). La position de ces fronts est extrêmement variable dans le temps et dans l'espace.

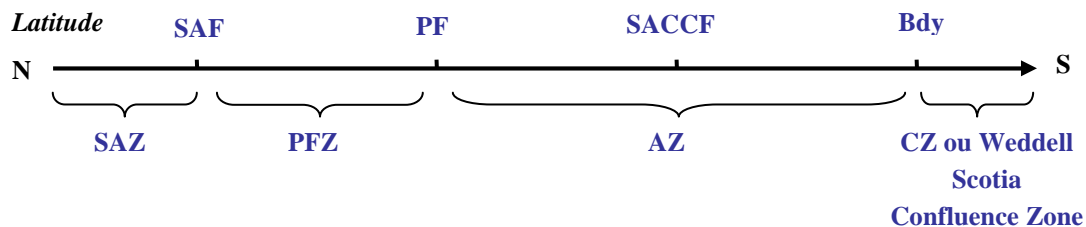


Figure VI.2 : Schéma de la position des fronts rappelant la dénomination des zones frontales.

Les eaux profondes de la partie Atlantique de l'océan Austral proviennent de deux masses d'eaux différentes : la plus dense, la Weddell Sea Deep Water (WSDW), ainsi dénommée car originaire du Bassin Antarctique et la plus légère provenant des eaux

VI. Analyse des masses d'eaux du Passage de Drake

transportées vers l'Est à travers le Passage de Drake par l'ACC (*Sievers et Nowlin, 1984*). La bathymétrie de la partie Atlantique de l'Océan Austral est très complexe et présente un système de dorsales encerclant la mer de Scotia (Scotia Sea). Les discontinuités de ces dorsales sont d'une très grande importance pour déterminer les chemins empruntés par les masses d'eaux profondes (*Figure VI.1*).

La *Figure VI.3* donne une représentation schématique de la répartition des masses d'eaux dans le Passage de Drake.

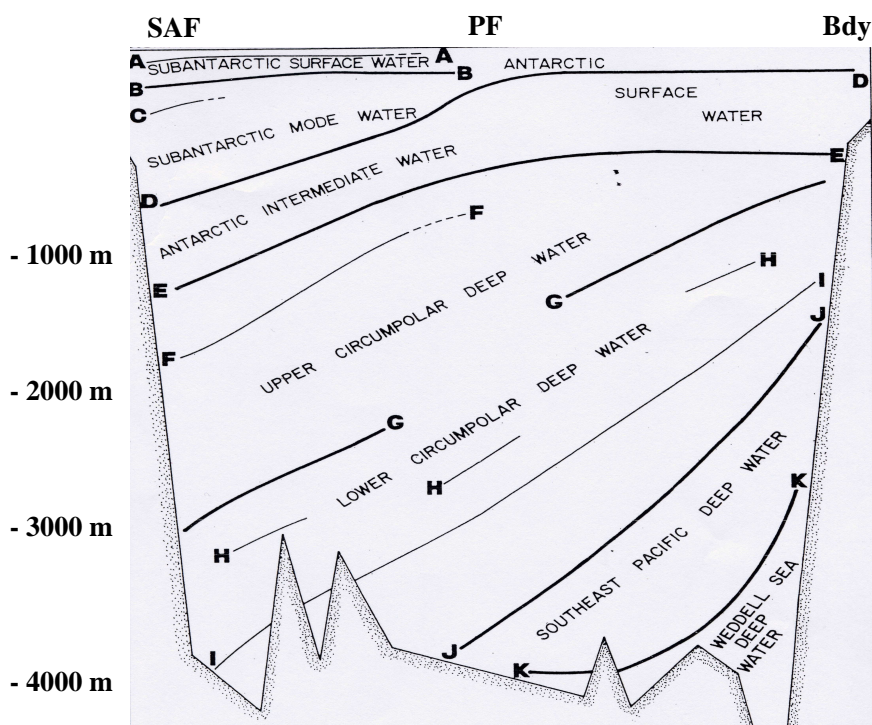


Figure VI.3 : Représentation schématique de la répartition des masses d'eaux dans le Passage de Drake (Sievers et Nowlin, 1984).

Parmi les eaux transportées par l'ACC entourant le globe, les eaux profondes circumpolaires (Circumpolar Deep Waters, CDW) sont les plus volumineuses et présentent deux fractions. La moins dense et la plus vieille, l'eau supérieure profonde circumpolaire (Upper CDW, UCDW) est caractérisée par un minimum en oxygène et un maximum en concentration de sels nutritifs (nitrate et phosphate). La partie plus dense, l'eau profonde inférieure circumpolaire (Lower CDW, LCDW) montre un maximum en salinité. Une variété supplémentaire de la LCDW, nommée par *Sievers et Nowlin (1984)* la SPDW (Eaux du Sud Est du Pacifique), présente comme caractéristique distinctive un maximum en silicate.

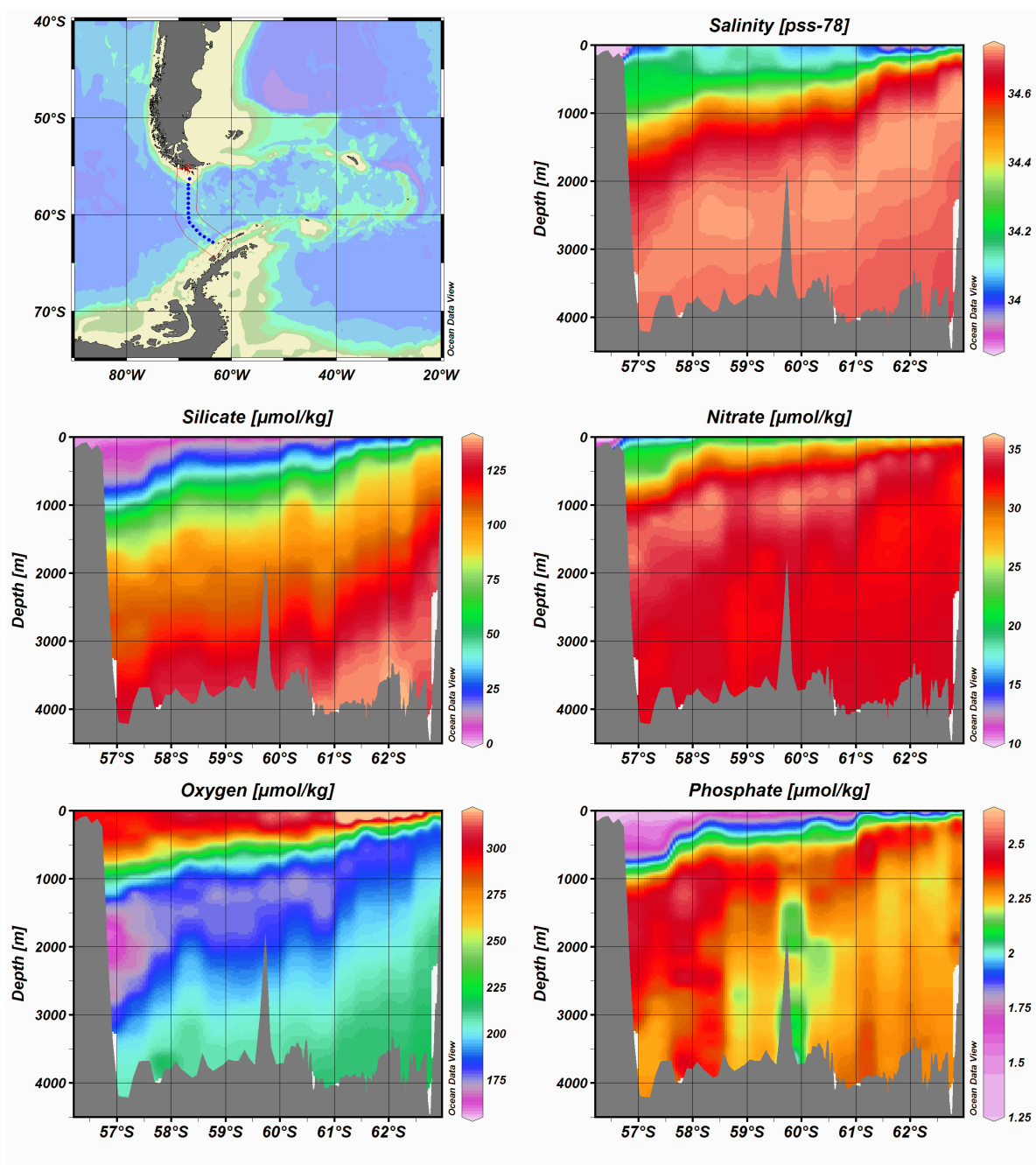


Figure VI.4 : Sections verticales de salinité, de concentrations en oxygène, silicate, nitrate et phosphate obtenues durant la campagne WOCE A21 à travers le Passage de Drake en janvier 1990.

La Figure VI.4 donne la salinité et les concentrations en oxygène, silicate, nitrate et phosphate obtenues durant la campagne WOCE A21 à travers le Passage de Drake en janvier 1990. On note bien le maximum de salinité dans l'eau profonde inférieure circumpolaire (LCDW). On distingue également le minimum d'oxygène (autour de $159 \mu\text{mol kg}^{-1}$ à environ 2000 m) et le maximum en nitrate ($36 \mu\text{mol kg}^{-1}$) et phosphate ($2.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$) typiques de l'eau profonde supérieure circumpolaire (UCDW). Le maximum en silicate ($139 \mu\text{mol kg}^{-1}$) de la SPDW est très au sud (62°S) et peu de WSDW est présente.

Dans la partie nord du Passage, les concentrations en sels nutritifs proches du continent sont très faibles dans l'eau de surface subantarctique (Subantarctic Surface Waters, SASW). Elles augmentent ensuite graduellement en direction du pôle sud. Au sud du Front Polaire, l'eau de surface antarctique (Antarctic Surface Waters, AASW) est riche en sels nutritifs. La caractéristique de la AASW est sa faible température, résultat du refroidissement hivernal. Le réchauffement des eaux durant l'été est suffisant pour induire un minimum très marqué de température dans la AASW ; ces eaux marquées par un minimum de température sont appelées Winter Water (WW, *Sievers et Nowlin, 1984, Brandon et al., 2004*). Ce minimum est fortement dépendant de la latitude, avec les températures les plus faibles aux latitudes les plus élevées.

Après avoir défini de façon générale les fronts et masses d'eaux, examinons maintenant précisément les caractéristiques hydrographiques rencontrées pendant la campagne Drake ANT XXIII/3.

En suivant les propriétés des fronts définies par *Orsi et al. (1995)* et les vitesses déduites des mesures d'ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler) (*Renault et al., 2007*), nous avons déterminé la localisation des fronts lors du trajet aller entre les stations DRA 007 et DRA 008 pour le SAF ; entre les stations DRA 018 et DRA 019 pour le Front Polaire. Le SACCF est divisé en deux branches : le SACCF_{nord} entre les stations DRA 023 et DRA 025 vers 58.3 °S et le SACCF_{sud} entre les stations DRA 038 et DRA 041 vers 59.8°S. La Bdy est située entre les stations DRA 050 et DRA 051, au nord est de Elephant Island (*Figure VI.1*).

Lors du trajet retour, le Front Subantarctique entre les stations DRA 099 et DRA 101 ; le Front Polaire et la branche nord du SACCF étaient décalés d'environ 20-30 km au sud de leurs positions déterminées durant le trajet aller (le PF entre les stations DRA 085 et DRA 088 et le SACCF_{nord} entre les stations DRA 078 et DRA 079). Nous n'avons pu localiser la frontière sud du *Courant Circumpolaire Antarctique* lors du retour car la section a démarré juste au sud du SACCF_{sud} (station DRA 064 : voir *Figure VI.1*).

La *Figure VI.5* donne les sections de température potentielle, salinité, oxygène, nitrate, phosphate et silicate pour la section du Passage de Drake obtenues durant la campagne Drake ANT XXIII/3 (*Provost et al., 2006*) lors du trajet aller. On note bien le gradient de température potentielle entre les stations 5 et 6 au niveau du front subantarctique ainsi que le passage de l'eau de surface chaude, SASW, à l'eau de surface plus froide AASW au niveau du Front Polaire, entre les stations 19 et 20 (*Figure VI.5a*). Le minimum de température typique de la Winter Water (WW) au sud du SAF témoigne d'une intrusion de cette eau stoppée par le SAF.

VI.1. Les masses d'eaux du Passage de Drake

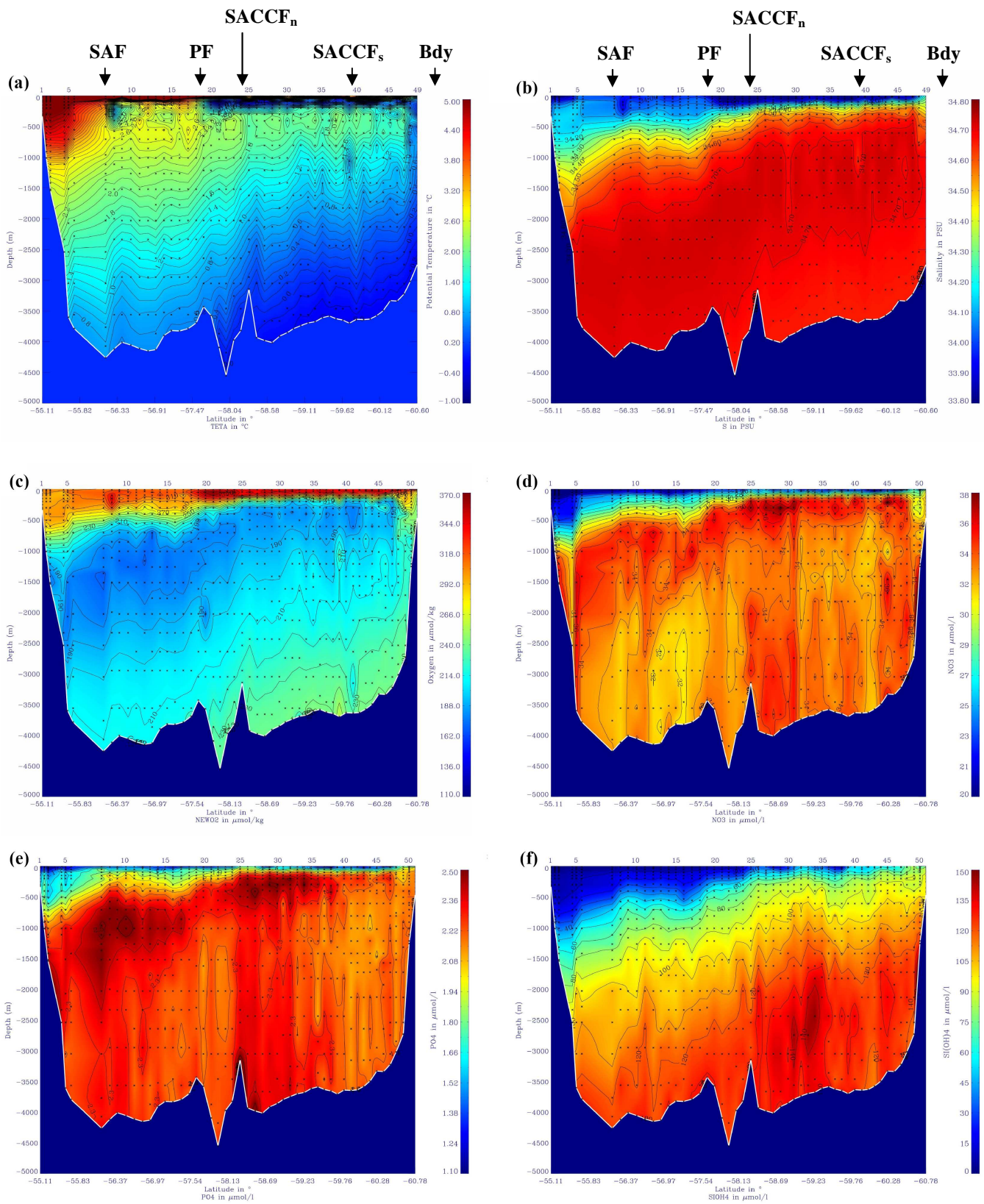


Figure VI.5 : Sections verticales de température potentielle (a), salinité (psu) (b), oxygène en $\mu\text{mol/l}$ (c), nitrate en $\mu\text{mol/l}$ (d), phosphate en $\mu\text{mol/l}$ (e) et silicate en $\mu\text{mol/l}$ (f).

VI. Analyse des masses d'eaux du Passage de Drake

Le maximum de salinité de la LCDW, bien présent entre 2500 et 4000 m au nord de la section, remonte graduellement jusque 2000 m au sud (*Figure VI.5b*). Le minimum en oxygène dissous est également bien présent dans la UCDW (inférieure à $180 \mu\text{mol kg}^{-1}$) entre 1500 et 2500 m au nord du passage et la valeur de ce minimum augmente au sud du front polaire autour de $190 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (*Figure VI.5c*). Le maximum en nitrate et phosphate est également bien présent dans cette même eau avec une valeur en nitrate autour de 34 et jusqu'à $37 \mu\text{mol/l}$ (*Figure VI.5c*) et en phosphate autour de 2.3 et jusqu'à $2.5 \mu\text{mol/l}$ (*Figure VI.5d*). On note des valeurs en nitrate et phosphate également assez fortes des échantillons profonds des stations 25 à 32.

Trois profils verticaux typiques de concentrations en silicate sont représentés par la *Figure VI.6* à la station DRA 101 au niveau du SAF lors du trajet retour dans la Zone Subantarctique (SAZ), à la station DRA 020 dans la zone du Front Polaire (PFZ) vers le PF, à la station DRA 046 entre le SACCF et la Bdy dans la Zone Antarctique (AZ). La bonne corrélation entre la méthode de mesure semi-autonome et la méthode de mesure par spectrophotométrie est également confirmée ici.

Les plus faibles concentrations en silicate sont rencontrées dans les couches de surface subantarctique (*Figure VI.6 a et b*) alors qu'au sud du Front Polaire, l'eau de surface antarctique présente des concentrations supérieures à $60 \mu\text{mol/l}$ (*Figure VI.6 c*). Ces fortes teneurs sont liées à la présence de l'UCDW juste en dessous des eaux de surface antarctiques dans la partie sud du Passage.

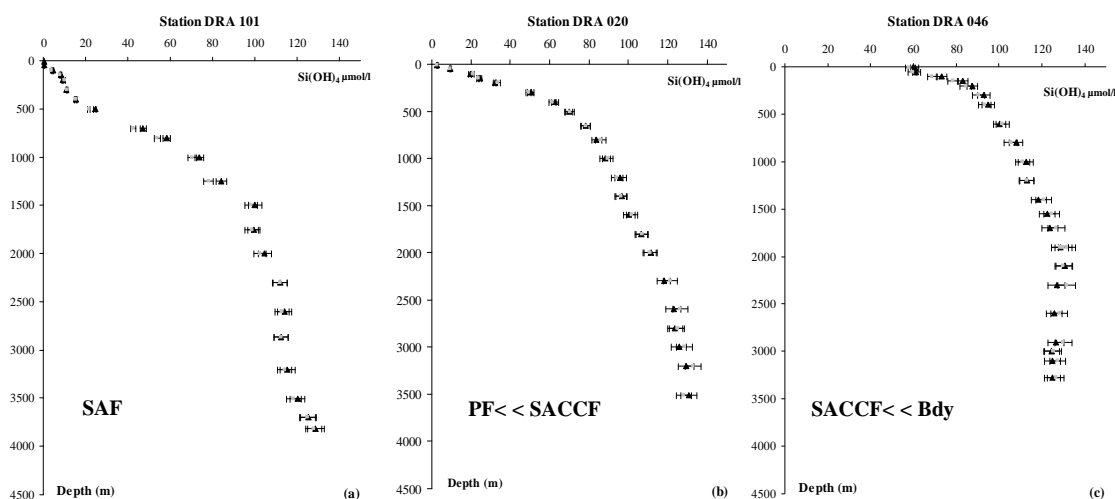


Figure VI.6 : Profils verticaux de concentration en silicate en fonction de la profondeur obtenus juste au sud du SAF lors du trajet retour (station DRA 101) (a) ; entre le PF et le SACCF_{nord} lors de l'aller (station DRA 020) (b) et finalement entre le SACCF et la frontière sud du Courant Circumpolaire Antarctique lors du trajet aller (station DRA 046) (c). Comparaison de la méthode semi-autonome voltammétrique en noir avec la méthode spectrophotométrique en gris. Les barres d'erreur horizontales correspondent à la précision de chaque méthode.

L'eau Antarctique Intermédiaire (AAIW), se trouvant juste en dessous de l'eau d'hiver (Winter Water, WW), présente la caractéristique unique d'un minimum de subsurface en salinité (34.15-34.20 psu). Au nord du Front Polaire, la gamme de concentrations en silicate est entre 10 et 60 $\mu\text{mol/l}$ pour la AAIW (*Figure VI.6 a et b*).

Lors du trajet aller (*Figure VI.7*) nous remarquons très clairement une augmentation régulière des concentrations en silicate en direction du sud et de la surface vers le fond en couvrant les branches supérieures et inférieures des eaux profondes circumpolaires avec des valeurs allant de 60 à 130 $\mu\text{mol/l}$.

Dans l'eau profonde inférieure circumpolaire à 3000 m au sud du Passage de Drake, on observe un maximum relatif en silicate (valeur moyenne autour de 135 $\mu\text{mol/l}$), typique des eaux profondes du sud est du pacifique (SPDW). En dessous de ce maximum, les concentrations diminuent pour atteindre des teneurs autour de 130 $\mu\text{mol/l}$ dans l'eau de la mer de Weddell (WSDW) (*Figure VI.7 et Figure VI.8*).

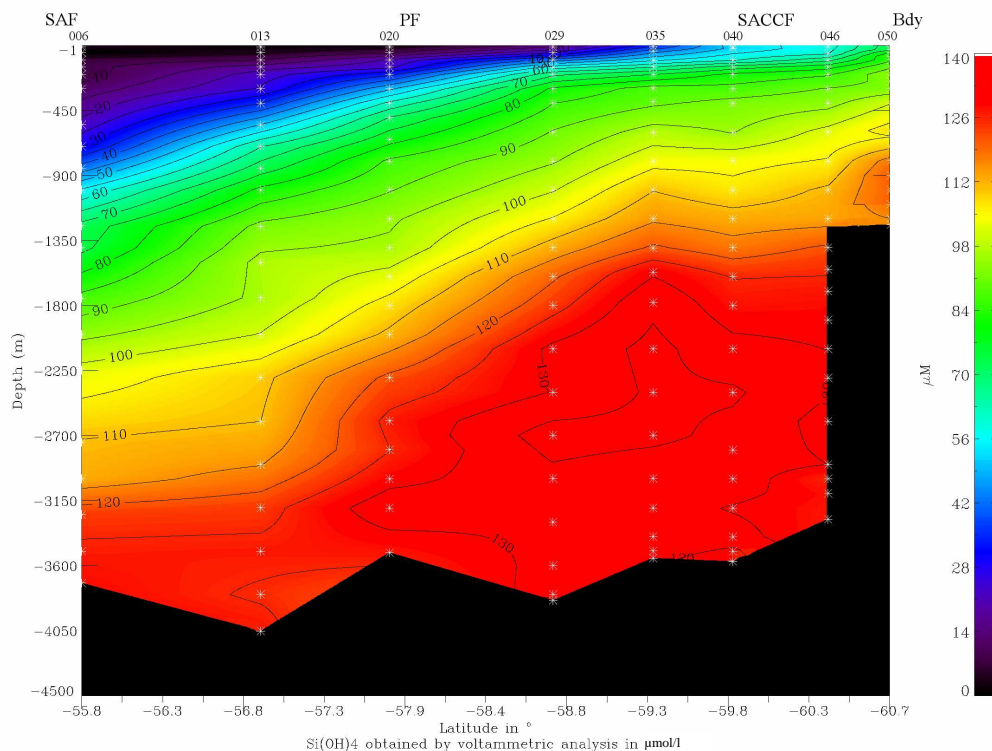


Figure VI.7 : Distribution verticale de la teneur en silicate dans le Passage de Drake obtenue grâce à la méthode voltammétrique lors du trajet aller. Sont également reportées sur cette figure les localisations des différents fronts, les croix blanches indiquent la profondeur et la position de chaque échantillon.

VI. Analyse des masses d'eaux du Passage de Drake

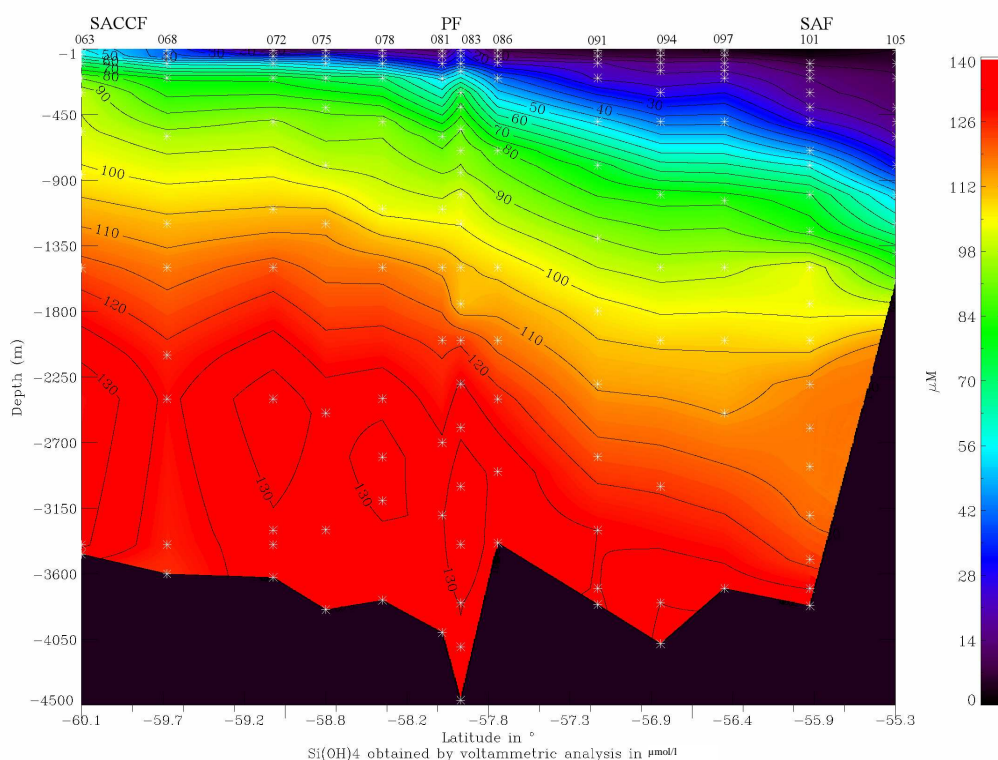


Figure VI.8 : Distribution verticale de la teneur en silicate dans le Passage de Drake obtenue grâce à la méthode voltammétrique lors du trajet retour. Sont également reportées sur cette figure les localisations des différents fronts. Les croix blanches indiquent la profondeur et la position de chaque échantillon.

VI.1.3. Description des masses d'eaux

Le *Tableau VI.1* présente une compilation des paramètres hydrologiques et chimiques des masses d'eaux présentes dans le Passage de Drake. Ces caractéristiques ont été déterminées lors de précédentes campagnes à bord des R/V Melville (MELL-75 S_{II}, MELL-75 S_V), Thompson (THO-76 S_{II}), Atlantis II (cruise 107, leg X), Meteor (WHP A21) et J.C. Ross (WHP SR1, ALBATROSS, CCAMLR 2000), Hespérides (WHP, SR1b) qui ont eu lieu entre 1975 et 2000 généralement durant l'été austral.

Dans cette section, bien que les données historiques des concentrations en sels nutritifs soient pour la plupart en µmol/l (*Tableau VI.1*) nous avons choisi de décrire les masses d'eau en µmol/kg de façon à pouvoir les comparer avec les données WOCE.

Tableau VI.1 : Récapitulatif des caractéristiques des masses d'eaux du Passage de Drake. SAMW = Eau Modale Subantarctique.

	SASW	AASW	WW	SAMW	AAIW	UCDW	LCDW	SPDW	WSDW
Température potentielle θ (°C)	Température de surface en été. $>7^{3,8}$	Minimum en subsurface $\theta < 0^3$ $\theta < 2^8$ $\theta < 0.5^5$	Minimum de température jusqu'à -1.3 °C ⁹ <0 °C	$4 < \theta < 6^{7,8}$	$3 < \theta < 4^8$	$1.6 < \theta < 3.2$ ^{1,2,5}	$0.2 < \theta < 1.9$ ^{1,2}	$0.2 < \theta < 0.6$ ^{2,4}	$-0.7 < \theta < 0.2$ ^{2,4,7}
Salinité (psu)	$S < 34.1^8$	$S < 34.0 - 34.4$ ^{3,5}	$S < 34.5^9$	$34.0 < S < 34.2^8$	$34.15 < S < 34.2 - 34.3$ ^{3,5}	$34 < S < 34.71$ ^{2,5}	$34.7 < S < 34.73$ ^{1,2,3,5,8}	$34.70 < S < 34.71^2$	$S < 34.7^2$
Densité (kg/m³)	$\sigma_0 < 27$	$26.8 < \sigma_0 < 27.2^8$	$27.2 < \sigma_0 < 27.8^9$	$26.8 < \sigma_0 < 27.15^8$	$27.2^8 < \sigma_0 < 27.3^8$	$\sigma_0 > 27.35^2$ et $\sigma_2 < 37^2$ $\sigma_0 < 27.75^5$ $27.3 - 27.5^8 < \sigma_0$	$45.78 < \sigma_4 < 45.98^4$ $\sigma_2 > 37^2$ et $\sigma_4 < 46.04^2$	$45.98 < \sigma_4 < 46.04$ ^{4,8}	$46.04 < \sigma_4 < 46.16$ ^{2,4,7,8}
Oxygène (µmol/kg)	Faible maximum d'O ₂ ⁸					< 180 , minimum de 160 à environ 2000 m ^{2,3}			
Si(OH)₄ (µmol/l)	$< 10^8$	$10 < < 80$ ⁸		$2 < < 17^8$	$10 < < 60^8$	$60 < < 100^8$	$100 < < 135^8$	> 135 ^{6,7,8}	$> 130^8$
NO₃⁻ (µmol/l)	$15.1 < < 24^8$	$24 < < 32^8$		$22 < < 30$ ⁸	$24 < < 33$ ⁸	$33 < < 35^8$	$32.5 < < 33^8$	$> 33^8$	$> 33^8$
PO₄³⁻ (µmol/l)	$1.2 < < 1.6^8$	$1.6 < < 2.2^8$		$1.6 < < 2$ ⁸	$1.6 < < 2.2^8$	$2.2 < < 2.45^8$	$2.3 < < 2.25^8$	$2.3 < < 2.25^8$	$2.3 < < 2.25^8$

¹Well et al., 2003 ; ²Naveira Garabato et al., 2002 ; ³García et al., 2002 ; ⁴Arhan et al., 1999 ; ⁵Orsi et al., 1995 ; ⁶Roether et al., 1993 ; ⁷Peterson et Whitworth, 1989 ; ⁸Sievers et Nowlin, 1984 ; ⁹Brandon et al., 2004

Les relations température/salinité, salinité/oxygène, silicate/température et silicate/salinité sont représentées pour toutes les masses d'eaux avec un zoom sur les eaux profondes avec des salinités supérieures à 34.6 psu (*Figure VI.9 et Figure VI.10*). Dans cette représentation graphique nous n'avons reporté que les stations CTD pour lesquelles nous avons pu mesurer la teneur en silicate par voltammétrie et seules les données voltammétriques de silicate sont utilisées.

Après comparaison avec les données du *Tableau VI.1*, les caractéristiques des masses d'eaux de notre section montrent des similarités mais aussi quelques déviations qui seront abordées plus amplement dans la discussion de ce chapitre.

Les eaux de surface aux profondeurs inférieures à 200 m des stations DRA 022 à DRA 051 (trajet aller) et des stations DRA 063 à DRA 085 (retour) dans les Zones Antarctiques et Continentales sont occupées par les eaux de surface antarctiques (AASW) avec des températures potentielles allant de 0.6 à 4.8 °C et des salinités entre 33.75 et 34.06 psu. Les eaux de surface les plus douces (environ 33.8 psu) se trouvent dans la Zone Antarctique en conséquence directe des précipitations et de la dilution par la fonte des glaces durant l'été (Stations DRA 022 à DRA 050 et DRA 063 à DRA 083). Elles correspondent également aux eaux les plus oxygénées (315 -355 $\mu\text{mol/kg}$) et à des fortes concentrations de silicate : entre 9 et 72 $\mu\text{mol/kg}$. Proche du Front Polaire, les eaux de surface des stations DRA 020, 081, 083 et 086 ont subi un mélange latéral et ont des propriétés similaires aux eaux de surface subantarctiques (*Figure VI.9 a*). Les eaux les plus à la surface de la AASW, autour de 10 m de profondeur, présentent de fortes températures (jusqu'à 4.8 °C) dues au réchauffement estival. Les eaux d'hiver présentent un minimum de température potentielle égal à -1.07 °C et une salinité entre 33.79 et 34.08 psu.

Les eaux de surface antarctiques les plus salées se trouvent entre 50 et 100 m juste au dessus de l'UCDW qui remonte à la surface au sud du Passage. Ce phénomène agit comme une source de nutriments portant la teneur en silicate à une valeur aussi importante que 72 $\mu\text{mol/kg}$. Les eaux de la station DRA 050, proches de la péninsule Antarctique, ont des propriétés particulières (*Figure VI.9 a, b, et d*) : elles sont très salées et oxygénées avec la plus forte valeur en silicate pour la AASW (72 $\mu\text{mol/kg}$). Il semblerait que ces eaux soient caractéristiques des eaux continentales antarctiques dans la zone de confluence Weddell Scotia.

Au nord du Front Polaire, les eaux de surface subantarctique (SASW) sont à des températures entre 4 et 8 °C et des salinités inférieures à 34.1 psu. Au nord du SAF, l'écoulement est probablement influencé par les eaux côtières de la côte sud du Chili dans le Pacifique et de l'eau plus douce est advectée dans la partie nord du Passage de Drake. Ces eaux présentent de très faibles valeurs en silicate (inférieures à 10 $\mu\text{mol/kg}$) avec un faible maximum en oxygène. (295-320 $\mu\text{mol/kg}$).

Les minimums de *vorticité potentielle* témoignent de la présence des *eaux modales* subantarctiques (SAMW) au nord de 56 °S à l'aller et au retour. Cette limite est placée juste au sud du SAF. Le noyau des *eaux modales* possède une épaisseur de 100 à 600 m, une température potentielle entre 4 et 5°C, une salinité entre 34.1 et 34.2 psu, une densité σ_θ entre 27.0 et 27.1 et des teneurs en silicate entre 6 et 22 $\mu\text{mol/kg}$. Les eaux de surface aux stations DRA 006 et DRA 101 montrent des propriétés caractéristiques à la fois des SASW et des WW (*Figure VI.9 a*).

Les eaux Antarctiques Intermédiaires (AAIW) sont présentes immédiatement au nord du Front Polaire avec un minimum de salinité de subsurface (34.15-34.2 psu) et une teneur en oxygène élevée (maximum à environ 320 $\mu\text{mol/kg}$). Les concentrations de silicate dans les AAIW augmentent avec la profondeur et en direction du sud avec des teneurs allant de 10 $\mu\text{mol/kg}$ à 46 $\mu\text{mol/kg}$. Selon les critères de densité potentielle établis par *Naveira Garabato et al. (2002)*, les deux branches des eaux profondes circumpolaires occupent la plus grande partie de la section à travers le Passage de Drake. La partie supérieure (UCDW) présente une salinité entre 34.40 et 34.71 psu, des températures potentielles entre 1.5°C et 3.5 °C (pour les eaux les plus profondes, *Figure VI.10*), des concentrations en silicate entre 47 et 109 $\mu\text{mol/kg}$ et un minimum d'oxygène à environ 160 $\mu\text{mol/kg}$. Les propriétés présentes à la station DRA 046 (à 300 m de profondeur) proche de la frontière des eaux continentales de la péninsule Antarctique semblent être un mélange des eaux intermédiaires et des UCDW avec une forte teneur en oxygène (217 $\mu\text{mol/kg}$) et une forte salinité (34.55) (*Figure VI.9 b*).

La partie inférieure des eaux profondes circumpolaires (LCDW) est associée à un maximum de salinité à 34.73 psu, à une gamme de températures entre 0.2 et 1.8 °C et à des concentrations en silicate supérieures à 90 $\mu\text{mol/kg}$ (*Figure VI.10 a, c*). La station la plus au sud (DRA 050) possède des eaux circumpolaires très oxygénées en raison de la proximité du continent Antarctique (*Figure VI.9 a, b et d*). Nous rencontrons les plus fortes teneurs en silicate (134 $\mu\text{mol/kg}$) des eaux profondes les plus denses du Sud Est du Bassin Pacifique (SPDW) vers 58.6 °S. Toutefois selon les critères de densité ces eaux sont présentes au sud de la station DRA 022 (57.98°S) à l'aller et de la station DRA 088 (57.53 °S) au retour. La diminution de la concentration en silicate en profondeur témoigne de la présence des eaux plus denses, les eaux profondes de la Mer de Weddell (WSDW). Ces eaux froides (entre -0.3°C et 0.2 °C), plus douces (salinité inférieure à 34.7 psu) et oxygénées (autour de 230 $\mu\text{mol/kg}$) remplissent la partie sud du Passage (au sud de 58.95 °S , 58.5°W).

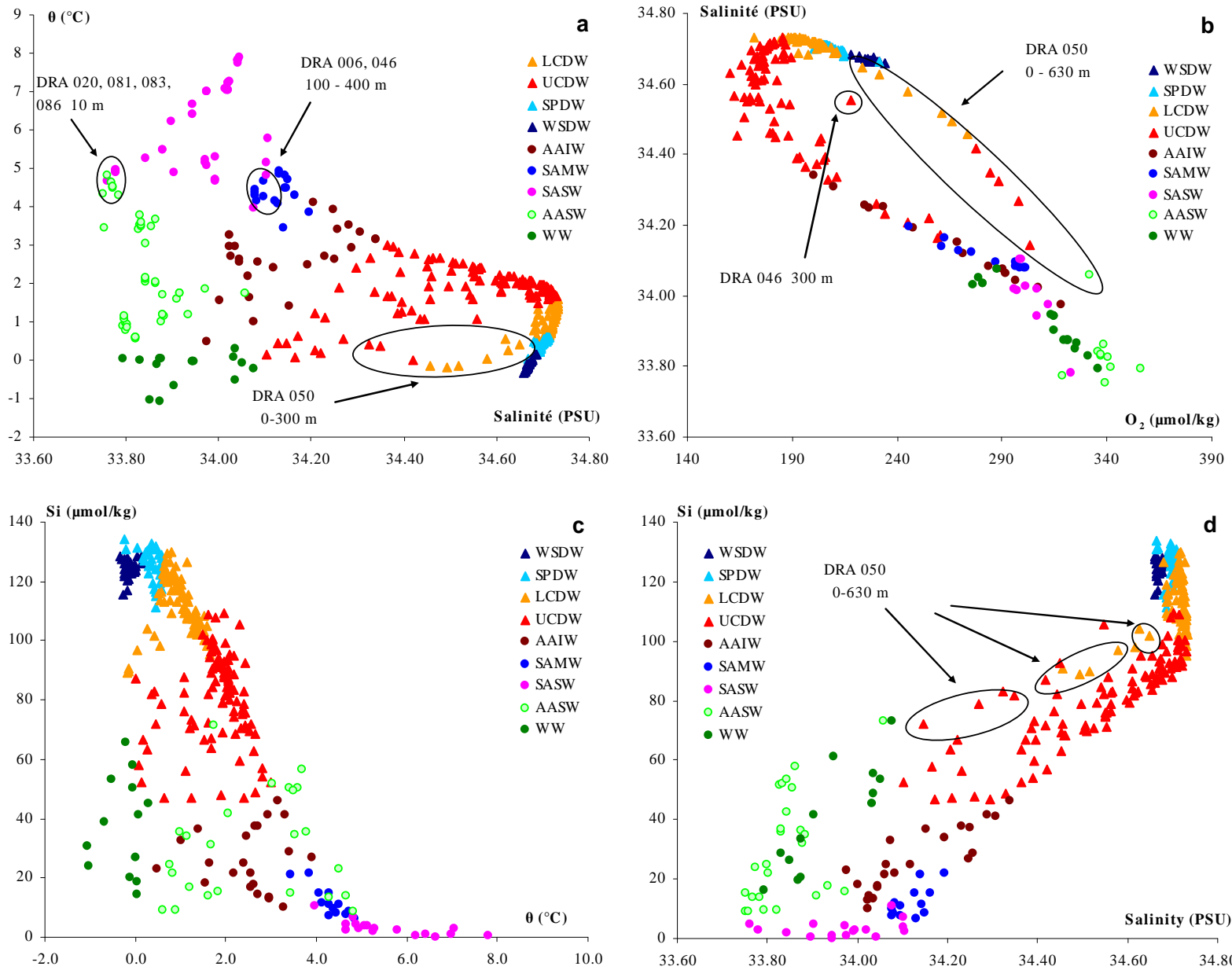


Figure VI.9 : Diagrammes θ -S (a), S- O_2 (b), $\text{Si}(\text{OH})_4$ - θ (c) et $\text{Si}(\text{OH})_4$ -S (d) pour les 22 stations CTD avec détermination du silicate par voltammétrie

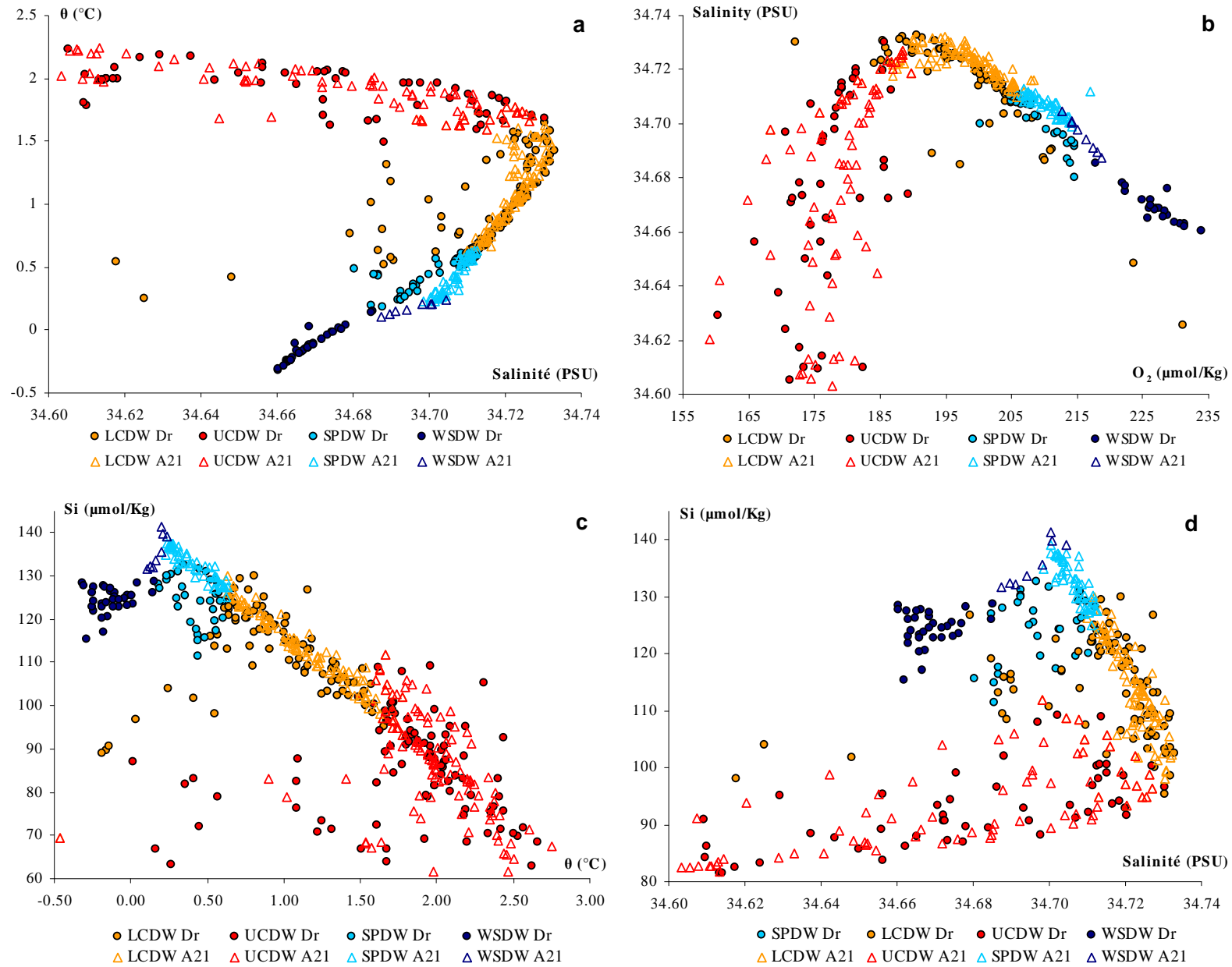


Figure VI.10 : Diagrammes θ -S (a), S- O_2 (b), $\text{Si}(\text{OH})_4$ - θ (c) et $\text{Si}(\text{OH})_4$ -S (d) pour les 22 stations CTD avec détermination du silicate par voltammétrie pendant la campagne Drake ANT XXIII/3 (symboles pleins) comparés aux données de la campagne WOCE A21 (symboles vides)

VI.1.4. Discussion

La section WOCE A21 réalisée à bord du R/V Meteor, se situe à l'ouest d'un élément topographique dominant du Passage de Drake : la Shackleton Fracture Zone (ci après SFZ) alors que la section Drake ANT XXIII/3 se situe à l'est de cette fracture (*Figure VI.1*). Cette campagne a par ailleurs eu lieu de janvier à mars 1990 soit 16 ans plus tôt que la mission Drake ANT XXIII/3. Les deux trajets ne sont pas suffisamment proches l'un de l'autre pour isoler précisément une quelconque tendance climatique. Par ailleurs, les eaux profondes de l'océan Austral s'écoulant dans la région subissent des modifications de leurs caractéristiques en raison du fort mélange dû à la topographie très irrégulière du Passage de Drake et de la Scotia Sea et à la présence de nombreux fronts très rapprochés (*Naveira Garabato et al., 2002; 2004*). Ces deux jeux de données englobent le double effet de l'évolution spatiale et temporelle. Il faudra donc rester prudent en comparant les propriétés des masses d'eaux pendant WOCE A21 et Drake ANT XXIII/3.

Nous avons reporté dans la *Figure VI.10* les diagrammes θ -S (a), S-O₂ (b), Si(OH)₄- θ (c) et Si(OH)₄-S (d) pour les 22 stations CTD avec détermination du silicate par voltammétrie pendant la campagne Drake ANT XXIII/3 (symboles pleins) comparés aux données de la campagne WOCE A21 (symboles vides). *Naveira Garabato et al. (2002)* ont remarqué que les eaux de la Mer de Weddell (WSDW) le long de la section A21 étaient plus chaudes (0.1 °C), plus salées (environ 0.02 psu), plus pauvres en oxygène (environ 4 $\mu\text{mol/kg}$) et plus riches en silicate (environ 5 $\mu\text{mol/kg}$) que la WSDW observée au dessus de la dorsale de la Mer de Scotia (South Scotia Ridge). Le long de leur écoulement vers l'ouest dans le passage de Drake les WSDW remontent dans les eaux profondes circumpolaires s'écoulant vers l'est (probablement les SPDW) plus chaudes et plus salées (*Naveira Garabato et al., 2002*). La Shackleton Fracture Zone vers 57 °W semble être une zone clé de mélange de ces eaux profondes (*Nowlin et Zenk, 1988*). Les WSDW de notre section situées à l'est de la SFZ apparaissent plus froides, plus douces, plus pauvres en silicate et plus riches en oxygène que les WSDW de la section A21 (*Figure VI.10*) confirmant ainsi les conclusions de *Naveira Garabato et al. (2002)*. En ce qui concerne les eaux circumpolaires profondes (CDW) les données collectées le long de la section Drake ANT XXIII/3 sont en accord avec les résultats de *Naveira Garabato et al. (2002)* sur la modification des propriétés des CDW à travers le Passage et dans le bassin d'Ona. En effet, les SPDW et LCDW le long de ANT XXIII/3 sont plus douces que le long de la section A21 (*Figure VI.10 a et b*). Néanmoins, nous ne pouvons conclure sur une tendance nette pour la température potentielle et la teneur en oxygène dissous. Le long de la section réalisée en 2006, les SPDW semblent moins riches en silicate (*Figure VI.10 c et d*) alors que les propriétés des UCDW ne semblent pas modifiées par leur passage à travers la SFZ.

VI.2. La méthode d'inversion des masses d'eaux

L'objectif de cette méthode est de déconvoluer les masses d'eaux, c'est-à-dire de déterminer les proportions d'un mélange de masses d'eaux. Nous disposons d'échantillons de très bonne qualité à des positions géographiques et à des profondeurs déterminées. Par cette méthode nous supposons que ces échantillons sont le fruit de mélange de plusieurs masses d'eaux « originelles », que nous nommerons par la suite « Masses d'Eaux Sources » (MES).

Prenons un exemple simple pour introduire le principe : si un échantillon A est composé de deux masses d'eaux MES_1 et MES_2 avec deux paramètres traceurs connus, la salinité et la température par exemple, et si l'on place ces paramètres sur une courbe salinité en fonction de la température alors la température et la salinité de l'échantillon seront telles qu'il se situera sur la droite $MES_1 - MES_2$ (Figure VI.11). Si ce n'est pas le cas, les traceurs ne sont pas conservatifs ou /et d'autres masses d'eaux interviennent dans sa composition (Larqué et al., 1997).

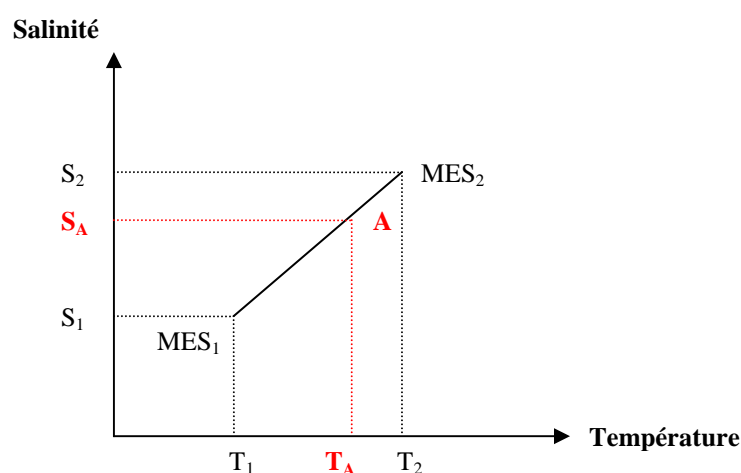


Figure VI.11 : Méthode d'inversion des masses d'eaux pour deux MES et deux traceurs.

En continuant ce raisonnement si un échantillon B est le mélange de trois MES dont on connaît trois propriétés conservatives (salinité, température et concentration en silicate par exemple), cet échantillon se situe dans un domaine à trois dimensions (on rajoute un axe à la Figure VI.11) au sein du triangle formé par les coordonnées (salinité, température et concentration en silicate) des trois masses d'eaux sources ($MES_1 - MES_2 - MES_3$).

La représentation des résultats devient problématique dès que l'on s'intéresse à la déconvolution d'au moins quatre masses d'eaux sources. Les paramètres géochimiques

qui varient indépendamment de la température et de la salinité peuvent ainsi être inclus dans le calcul des masses d'eaux. Bien que l'oxygène et les sels nutritifs ne soient pas réellement conservatifs, ils sont couramment utilisés pour cette analyse multiparamétrique des masses d'eaux. Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux masses d'eaux présentes dans le Passage de Drake et disposons des valeurs de 6 traceurs collectés durant la campagne Drake ANT XXIII/3 (salinité, température potentielle, concentration en silicate, nitrate et phosphate).

Le but est de donner la proportion relative des masses d'eaux au sein de chaque échantillon. Déterminer la composition d'un échantillon susceptible d'être un mélange de n MES nécessite la prise en compte d'au minimum $p = n-1$ traceurs géochimiques plus la condition de la conservation de masse. Nous souhaitons ici déconvoluer n MES par l'intermédiaire de p traceurs géochimiques plus la loi de conservation de masse.

La relation qui lie les caractéristiques de l'échantillon à celles des MES est traduite par une relation matricielle simple :

$$\text{Équation VI.1} \quad Ax = b$$

où A est la matrice contenant p propriétés des n masses d'eaux sources, x est le vecteur des contributions relatives de chaque paramètre (en termes de pourcentage) de dimension n , b est le vecteur reliant les caractéristiques de l'échantillon de dimension $p + 1$.

Or la qualité intrinsèque des mesures intervient directement sur les données, même si ces dernières sont de très haute qualité. En effet, la précision de la mesure des traceurs du simple fait qu'elle existe introduit un phénomène d'incertitude dans le calcul matriciel. Si on se reporte à la *Figure VI.11*, le fait d'introduire une barre d'erreur si petite soit-elle implique que le système qui était solvable dans l'absolu ne l'est plus.

L'introduction de la matrice résiduelle R va donc nous permettre de résoudre mathématiquement ce système (*Équation VI.2*).

$$\text{Équation VI.2} \quad Ax - b = R$$

La résolution de l' *Équation VI.1* revient à résoudre l' *Équation VI.2*. Et, résoudre l' *Équation VI.2* en minimisant la somme des moindres carrés des résidus D^2 revient à déterminer le minimum de l' *Équation VI.3* :

$$\text{Équation VI.3} \quad D^2 = (Ax - b)^T W^{-1} (Ax - b)$$

Où les indices T et -1 signifient respectivement transposée et inverse, la matrice W est une matrice de variance covariance qui reflète la variabilité statistique observée dans les échantillons et dans les MES.

Le problème est résolu à l'aide d'un algorithme NNLS (Non Negative Least Squares) (Lawson et Hanson, 1974; Menke, 1989).

W est une matrice de dimension $p+1 * p+1$. Chaque traceur possède sa propre variabilité naturelle mais aussi sa propre précision liée à la mesure, ainsi la matrice de poids W^{-1} inclut les deux modes de variabilité pour chaque traceur. Ainsi un poids élevé est associé à un traceur mesuré avec une très grande précision relative.

La stabilité de la solution matérialisée par le vecteur x est testée par des perturbations numériques (Maamaatuaiahutapu et al., 1992; Larqué et al., 1997). Lorsque l'on change les caractéristiques de la matrice A dans les proportions équivalentes à la variabilité générale de chaque traceur, le résultat obtenu ne devrait pas varier significativement. Ces perturbations consistent à ajouter une déviation aléatoire à chaque élément de la matrice A . Cette inversion est effectuée de nombreuses fois (100 ici) en changeant aléatoirement à chaque inversion les valeurs des caractéristiques de la matrice A dans un intervalle de +/- une fois la variabilité de chaque traceur (la valeur absolue des déviations est inférieure ou égale à la variabilité estimée). Les 100 solutions sont alors moyennées et la moyenne est comparée à celle obtenue directement avec la matrice A sans aucune perturbation (la matrice nominale) pour estimer la robustesse de la méthode.

Le vecteur des résidus est la différence entre les données prédites et les données mesurées. Ce vecteur donne une information sur le comportement non conservatif des traceurs et sur les possibles erreurs faites sur la description des masses d'eaux source et sur les données mesurées. Donc dans un cas idéal (où la description des masses d'eaux sources est correcte, les mesures sont de bonne qualité, non biaisées et les traceurs sont conservatifs), le vecteur $(Ax-b)$ doit être nul.

L'utilisation de cette méthode requiert d'être conscient des approximations réalisées. En effet lorsque la répartition horizontale des stations hydrographiques n'est pas de très bonne résolution, cette méthode n'est pas très pertinente. Dans la présente utilisation, ce n'est pas le cas car de nombreuses stations ont été réalisées avec de très faibles intervalles entre chacune. Une autre restriction est liée à la matrice de poids diagonale. Les éléments non diagonaux reflètent d'éventuels liens entre deux traceurs. Ici on néglige le lien entre la température et la concentration en oxygène dissous. Par ailleurs l'oxygène dissous et les sels nutritifs ne sont pas des traceurs conservatifs : leur concentration est fortement liée à l'activité biologique dans la colonne d'eau (Larqué et al., 1997)

VI.3. Application de la méthode d'inversion des masses d'eaux

VI.3.1. Matrices A et W

L'application de la méthode multiparamétrique d'analyse de la composition en masse d'eau des échantillons de la campagne Drake ANT XXIII/3 demande la détermination des matrices A (composition des masses d'eaux source) et W (poids). Cette étude a été réalisée grâce à l'aide de Joël Sudre, Ingénieur d'Etude au LEGOS. Seul le transect aller a été analysé ici.

La matrice A contient les caractéristiques des masses d'eaux source présentes dans le Passage de Drake. Huit des masses d'eaux mentionnées plus haut (SASW, AASW, WW, AAIW, UCDW, LCDW, SPDW, WSDW) sont retenues pour notre analyse. Nous ne déterminerons pas ici les *eaux modales* subantarctiques (SAMW) car nous ne disposons des valeurs que de 6 traceurs (salinité, température potentielle, concentration en silicate, nitrate et phosphate).

Par ailleurs les 6 traceurs cités ne permettent de déconvoluer que 7 masses d'eaux. Afin de pouvoir déconvoluer nos 8 masses d'eaux nous allons donc utiliser deux matrices :

- Une matrice de surface A_s avec les 7 masses d'eaux suivantes : la SASW, la AASW, la WW, la AAIW, la UCDW, la LCDW et la SPDW. Cette matrice nous permettra d'étudier les quatre masses d'eaux les plus en surface : la SASW, la AASW, la WW et la AAIW. La WSDW n'apparaît pas dans cette matrice car il est peu probable qu'une proportion de cette eau se retrouve dans la déconvolution des eaux de surface (*Tableau VI.2*).
- Une matrice de fond A_f avec les 7 masses d'eaux suivantes : la AASW, la WW, la AAIW, la UCDW, la LCDW, la SPDW et la WSDW. Cette matrice nous permettra d'étudier les quatre masses d'eaux les plus au fond : la UCDW, la LCDW, la SPDW et la WSDW. La SASW n'apparaît pas dans cette matrice car il est peu probable qu'une proportion de cette eau se retrouve dans la déconvolution des eaux de fond (*Tableau VI.3*).

En compilant les données historiques (voir *Tableau VI.1*) obtenues dans le Passage de Drake (*Sievers et Nowlin, 1984, Peterson et Whitworth, 1989, Roether et al., 1993,*

VI.3. Application de la méthode d'inversion des masses d'eaux

Orsi et al., 1995, Arhan et al., 1999, García et al., 2002, Naveira Garabato et al., 2002, Well et al., 2003 ; Brandon et al., 2004) nous avons déterminé les caractéristiques propres à chaque masse d'eau.

Tableau VI.2 : Valeurs caractéristiques des masses d'eaux sources obtenues à partir des données historiques et déviations standard estimées (avec $W = \sigma^2 I$ où I est la matrice identité) pour la matrice A_s de surface.

Traceurs	Matrice A_s							Matrice W
	SASW x_1	AASW x_2	WW x_3	AAIW x_4	UCDW x_5	LCDW x_6	SPDW x_7	σ
θ (°C)	7.00	2	-0.4	3.50	2.40	1.05	0.20	0.25
S (PSU)	34.05	33.80	34.00	34.20	34.355	34.72	34.705	0.07
NO_3^- ($\mu\text{mol/kg}$)	21.0	23.0	27.0	30.0	35.0	32.9	32.6	0.8
PO_4^{3-} ($\mu\text{mol/kg}$)	1.40	1.6	1.8	1.90	2.35	2.24	2.27	0.1
Si(OH)_4 ($\mu\text{mol/kg}$)	5.0	30.0	25	45.0	77.0	120.0	135.5	1.5
O_2 ($\mu\text{mol/kg}$)	290	357	312.6	268	187	205	216	6
$\Sigma_i x_i = 1$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1

Tableau VI.3 : Valeurs caractéristiques des masses d'eaux sources obtenues à partir des données historiques et déviations standard estimées (avec $W = \sigma^2 I$ où I est la matrice identité), pour la matrice A_f de fond.

Traceurs	Matrice A_f							Matrice W
	AASW x_1	WW x_2	AAIW x_3	UCDW x_4	LCDW x_5	SPDW x_6	WSDW x_7	σ
θ (°C)	2	-0.4	3.50	2.40	1.05	0.20	-0.40	0.25
S (PSU)	33.80	34.00	34.20	34.355	34.72	34.705	34.69	0.07
NO_3^- ($\mu\text{mol/kg}$)	23.0	27.0	30.0	35.0	32.9	32.6	32.6	0.8
PO_4^{3-} ($\mu\text{mol/kg}$)	1.6	1.8	1.90	2.35	2.24	2.27	2.29	0.1
Si(OH)_4 ($\mu\text{mol/kg}$)	30.0	25	45.0	77.0	120.0	135.5	130.0	1.5
O_2 ($\mu\text{mol/kg}$)	357	312.6	268	187	205	216	227.8	6
$\Sigma_i x_i = 1$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1

VI. Analyse des masses d'eaux du Passage de Drake

Pour ce calcul d'inversion, nous avons donc besoin de définir la matrice poids W . Un fort poids (valeurs faibles dans W) est donné aux traceurs mesurés avec la plus forte précision relative. La variabilité des masses d'eaux est aussi incluse dans la matrice poids. Une masse d'eau allant d'un point à un autre voit ses propriétés changer lors des processus de mélange. De fortes variations sont rencontrées pour les masses d'eaux en surface. Nous avons donc choisi d'ajuster notre variance aux masses d'eaux profondes. Ces chiffres seront donc sous-estimés pour les masses d'eaux de surface sujettes à de fortes variations. Par souci de simplification, nous prenons une matrice de poids diagonale en faisant ainsi l'hypothèse que dans notre cas, il n'existe aucune covariance entre les traceurs (*Tableau VI.2 et Tableau VI.3*).

VI.3.2. Robustesse des résultats et résidus

L'inversion réalisée avec les six traceurs mentionnés précédemment conduit aux résultats illustrés par la *Figure VI.13* pour la matrice A_s et les masses d'eaux SASW, AASW, WW et AAIW et par la *Figure VI.14* pour la matrice A_f et les masses d'eaux UCDW, LCDW, SPDW et WSDW. Cent perturbations ont été réalisées sur les éléments des matrices A_s et A_f . La solution nominale (non montrée ici), qui présente la contribution de chaque masse d'eau source dans un échantillon d'eau, présente peu de différences avec la solution perturbée (moyenne sur les 100 inversions). Les noyaux de forte concentration sont en général atténués dans la solution moyenne. La précision de la contribution de chaque masse d'eau source peut être exprimée par une déviation standard (*Tableau VI.4*).

Tableau VI.4 : Pourcentage d'échantillons d'eau, pour chaque masse d'eau source, ayant une déviation standard inférieure à 10 % et 15 %. La valeur moyenne représente la moyenne des pourcentages d'échantillons d'eau, pour un critère donné, des 8 masses d'eaux sources

	SASW	AASW	WW	AAIW	UCDW	LCDW	SPDW	WSDW	Moy.
< 10 %	98.5	98.6	97	89.6	85.0	56.8	53.8	75.7	81.9
< 15%	99.9	99.3	100	93.0	99.9	66.87	61.5	83.6	88

La solution moyenne est moins robuste pour les 3 masses d'eaux profondes : LCDW, SPDW et WSDW. Il semble difficile de déconvoluer nettement la LCDW et la SPDW. Les masses d'eaux de surface et intermédiaires présentent des pourcentages élevés (> 90 % des échantillons) avec une déviation standard inférieure à 10%. Ceci indique l'excellence robuste de la solution pour ces masses d'eaux.

Le critère de qualité des résultats peut être décrit par la distribution des résidus $D^2/(p+1)$. La plupart des échantillons ayant une forte valeur de résidu se trouve dans les eaux de surface (*Figure VI.12*) ou à une profondeur autour de 1000 m. Deux hypothèses peuvent être émises : un effet local non conservatif des traceurs en surface et une imparfaite caractérisation des masses d'eaux source. En effet l'activité biologique qui est intense dans la zone euphotique de cette région et particulièrement durant l'été austral, agit comme un puits de nutritifs et une source d'oxygène. Les échanges de gaz à l'interface océan atmosphère contrôlent la teneur en O_2 . Nous avons donc probablement surestimé la valeur des sels nutritifs et sous estimé la valeur de l'oxygène dans notre matrice source pour les eaux de surface. Les valeurs des traceurs en surface sont très dispersées. Les eaux de surface subissent en effet de fortes variations de température et salinité durant l'été liées au réchauffement par l'atmosphère, aux précipitations, à l'évaporation et à la fonte des glaces. Pour les eaux plus profondes (jusqu'à environ 1000 m) les résidus restent élevés (jusqu'à 4). Ceci est dû principalement au phénomène de reminéralisation et donc de consommation de l'oxygène. A partir de 1500 m de profondeur les résidus, inférieurs à 2 voir 1.4 pour la majorité, témoignent de la bonne définition des masses d'eaux et de la conservativité des traceurs.

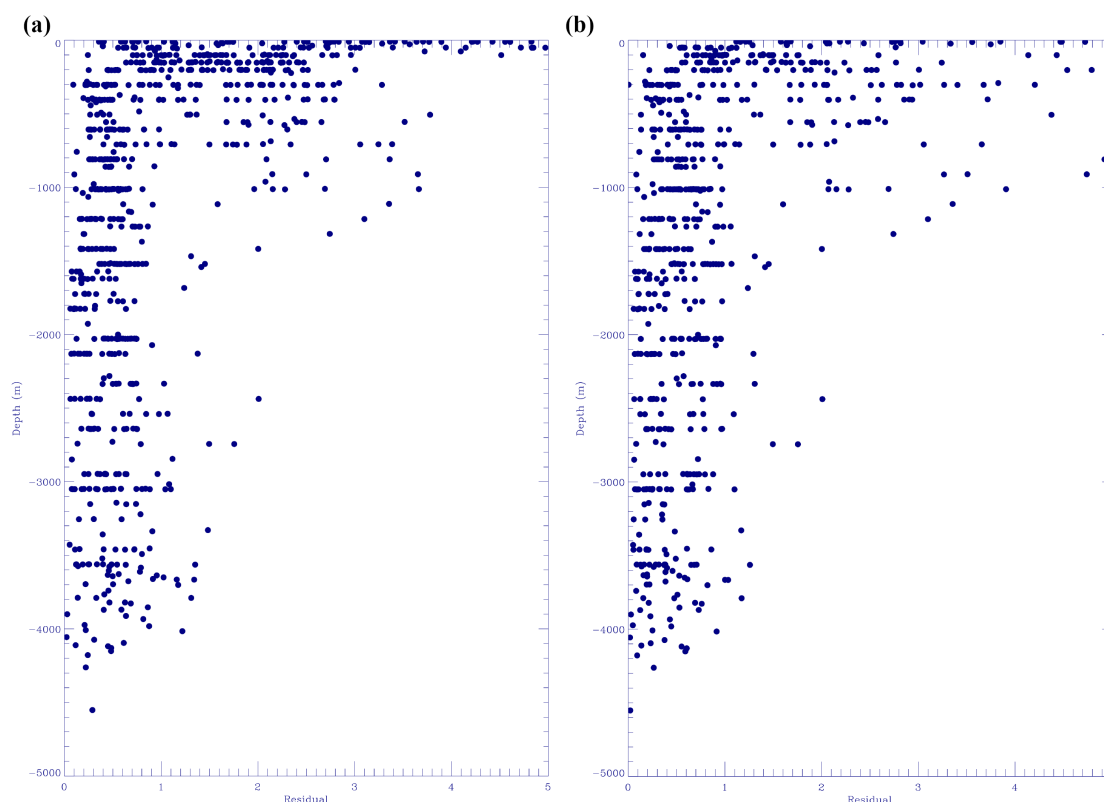


Figure VI.12 : Résidus obtenus pour l'inversion avec la matrice de surface A_s (a), et la matrice de fond A_f (b).

VI.3.3. Résultats et discussion

a. Eaux de surface

L'eau de surface subantarctique est bien présente dans la couche de surface (concentrations supérieures à 90%), au nord du Front polaire. Au nord du SAF son épaisseur est importante (encore 90 % à 200 m de profondeur) et diminue autour de 100 m entre le SAF et le PF puis dans la zone très mélangée juste entre le PF et le SACCF nord (stations DRA 19 à DRA 25).

La Winter Water est présente en subsurface juste au sud du Front Polaire (entre 100 m et 250 m de profondeur) et au nord du SACCF_{sud} jusqu'à plus de 90 %. Son noyau principal est toutefois situé entre le PF et le SACCF_{nord}. On note une intrusion de cette eau qui semble stoppée par le Front Subantarctique au nord du Front Polaire (avec un noyau à plus de 90 % à 300 m à la station DRA 008).

L'eau de surface antarctique est présente au dessus de la WW au sud du SACCF_{nord} juste après la zone très mélangée entre le PF et le SACCF_{nord}. Son épaisseur ne dépasse pas 100 m et son maximum 70 %. Au niveau des stations DRA 038 et DRA 039 la faible concentration de la AASW marque bien le SACCF_{sud} en raison de la remontée de WW plus en surface.

Entre le SAF et le PF (stations DRA 008 et DRA 019-020, respectivement) dans la Zone du Front Polaire, devrait évoluer un mélange de SASW et de AASW. Or nous y observons des concentrations élevées de SASW et aucune trace de AASW. En effet les eaux de la zone du front polaire présentent pendant cet été austral 2006 des caractéristiques très proches de la SASW dues à un fort réchauffement.

b. Eaux intermédiaires et profondes

L'eau antarctique intermédiaire est présente sous de la SASW et la WW au nord du Front Polaire et dans une moindre proportion entre le PF et le SACCF nord. Présente à une concentration avec un maximum de 50 % à 1000 m au nord du SAF, cette masse d'eau remonte autour de 500 m au sud du SAF. Puis sa concentration diminue (20 %) entre le PF et le SACCF_{nord} vers 300m. La AAIW disparaît complètement au sud du SACCF_{nord}.

Pour les eaux profondes, la UCDW apparaît à la station DRA 005 avec un maximum à 1500 m de 80 %. Elle remonte autour de 1000 m au sud du SAF puis jusqu'au SACCF nord vers 500 m de profondeur où elle atteint son maximum à plus de 90 %. Au sud du SACCF_{nord} cette eau est présente immédiatement sous la WW dans une couche dense (entre 70 et 90 %) de 300 mètres d'épaisseur environ. Dans la zone Antarctique elle remonte jusqu'à près de 200 m de profondeur.

VI.3. Application de la méthode d'inversion des masses d'eaux

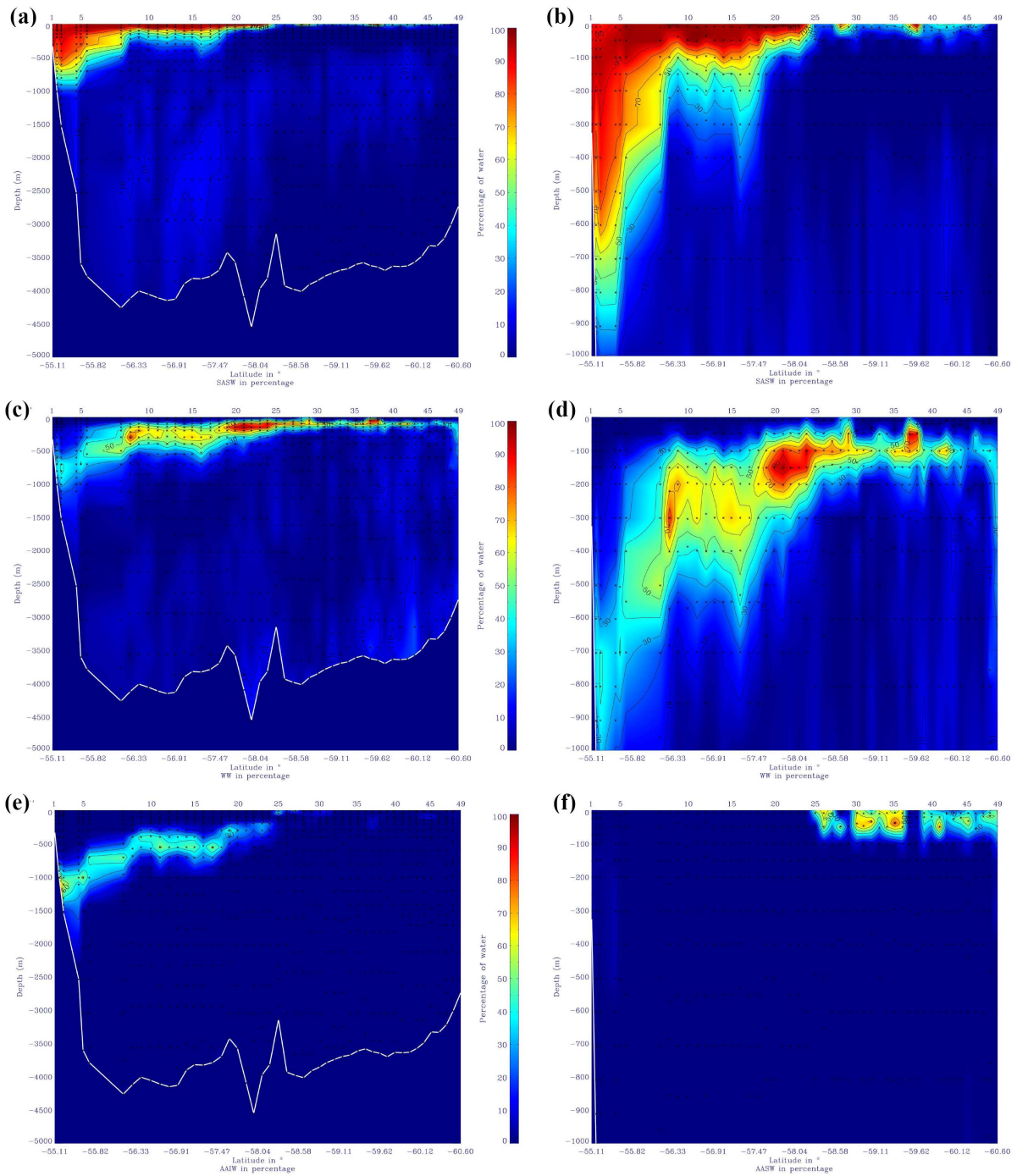


Figure VI.13 : Composition des échantillons en pourcentage de masses d'eaux source calculée à partir de la moyenne des solutions perturbées de la matrice de surface A_s (de 0 à 100 %) en SASW entre 0 et 5000 mètres de profondeur (a), avec un zoom entre 0 et 1000 m de profondeur (b) ; en WW entre 0 et 5000 mètres de profondeur (c), avec un zoom entre 0 et 500 m de profondeur (d) ; en AAIW entre 0 et 5000 mètres de profondeur (e) ; et AASW avec un zoom entre 0 et 1000 m de profondeur (f). Les croix noires indiquent la profondeur et la position de chaque échantillon.

VI. Analyse des masses d'eaux du Passage de Drake

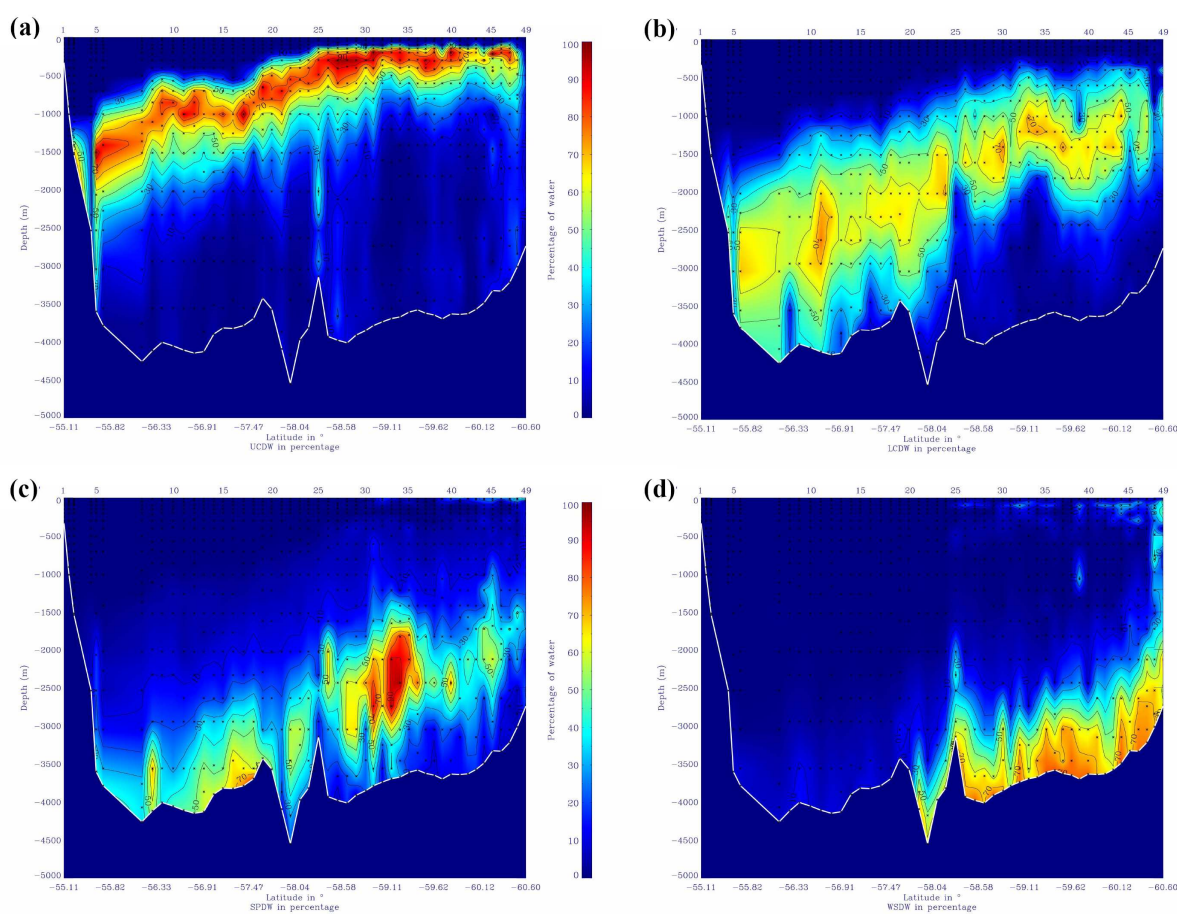


Figure VI.14 : Composition des échantillons en pourcentage de masses d'eaux source calculée à partir de la moyenne des solutions perturbées de la matrice de fond A_f (de 0 à 100 %) en UCDW entre 0 et 5000 mètres de profondeur (a), en LCDW entre 0 et 5000 mètres de profondeur (b), en SPDW entre 0 et 5000 mètres de profondeur (c), et en WSDW entre 0 et 5000 m de profondeur (d). Les croix noires indiquent la profondeur et la position de chaque échantillon.

Immédiatement au dessous de la UCDW, l'eau profonde circumpolaire inférieure est présente sur une large épaisseur (près de 1000 à 1500 m pour une concentration supérieure à 50 %). Elle remonte jusqu'au SACCF nord pour se stabiliser avec un maximum de 70 % autour de 1500 m.

La SPDW est également bien présente sous la LCDW avec un maximum correspondant au maximum de concentrations en silicate (bien distinct sur les sections de silicate, *Figure VI.4f*). On confirme ici que pour la détermination de cette masse d'eau, le facteur discriminant est bien le maximum de concentration en silicate autour de $139 \mu\text{mol/kg}$. Le maximum de cette masse d'eau (à plus de 90 %) se situe dans le méandre entre le SACCF nord et le SACCF sud au niveau des stations DRA 030 à DRA 035.

Enfin, l'eau profonde de la mer de Weddell remplit la partie sud du Passage de Drake, à partir du Front Polaire sur une bande d'environ 500 m à partir du fond. Son maximum de concentration est supérieur à 70 %.

Excepté le noyau très bien défini par le maximum en silicate de la SPDW, les eaux LCDW et SPDW ont des caractéristiques très proches. Il est donc délicat de les déconvoluer parfaitement (voir section VI.3.2). En effet la zone présentant le maximum de LCDW contient de faibles proportions de UCDW et de SPDW qui diminuent sa concentration. La topographie perturbée du Passage de Drake et la présence de nombreux fronts très rapprochés induisent un mélange incessant de ces masses d'eau profondes.

La très bonne définition de la UCDW semble liée à ses maximums en concentrations de nitrate et de phosphate. Par ailleurs, elle ne semble pas perturbée par la présence directe des eaux surface et par le mélange important qu'elles subissent. Conformément aux travaux précédents (*Sievers et Nowlin, 1984; Brandon et al., 2004*) cette eau remonte à la surface en se rapprochant du continent Antarctique. Elle est à l'origine de la très forte concentration de surface en sels nutritifs de la AASW.

Conclusion

Les données hydrographiques obtenues durant la mission Drake (ANT XXIII/3) à bord du R/V Polarstern durant l'été austral 2006 (14 janvier – 8 février) nous ont permis de décrire 9 masses d'eaux présentes dans le Passage de Drake : les eaux de surface Antarctique et Subantarctique (AASW et SASW), l'eau formée en surface en hiver (WW), l'eau modale subantarctique (SAMW), l'eau antarctique intermédiaire (AAIW), l'eau circumpolaire supérieure et inférieure (UCDW et LCDW), l'eau du sud est du Pacifique (SPDW) et l'eau de la mer de Weddell (WSDW). Ces masses d'eaux sont définies par des caractéristiques physiques et chimiques propres.

Durant cette campagne la concentration en silicate a été mesurée par la méthode semi-autonome voltammétrique en parallèle de la méthode colorimétrique. Ces données, associées aux données de température, salinité, concentrations en oxygène dissous, en nitrate, et phosphate, ont servi à la description des différentes masses d'eaux. Parmi ces dernières, on distingue nettement l'eau du sud est du Pacifique avec son maximum de concentration en silicate à 139 $\mu\text{mol/l}$.

La comparaison de ces paramètres hydrographiques avec ceux de la campagne WOCE A21 effectuée pendant l'été austral 1990 à bord du R/V Meteor a confirmé le mélange des eaux les plus profondes dû à la présence de la Shackleton Fracture Zone. Pour autant, comme les deux sections ne se superposent pas (la section WOCE A21 se situe à l'ouest de la Shackleton Fracture Zone et ANTXXII/3 à l'est) il est difficile de conclure sur une quelconque tendance climatique par la comparaison de ces données.

Une analyse multiparamétrique, a mené à la déconvolution de 8 masses d'eaux présentes dans le Passage de Drake : la SASW, la AASW, la WW, la AAIW, la UCDW, la LCDW, la SPDW et la WSDW en synthétisant l'information contenue dans ces traceurs multiples. Parmi ces eaux la Winter Water est présente sous la AASW. On note un noyau intrusif de cette eau au nord du Front Polaire qui semble stoppé par le Front Subantarctique. Les eaux de surface sont parfaitement déconvoluées, la solution pour les LCDW et SPDW est sensiblement moins robuste. Cette analyse sera effectuée prochainement sur le transect retour de la campagne ANT XXIII/3 permettant ainsi une étude de la variabilité court terme de ces masses d'eau.

Cette étude a donc présenté un exemple concret d'application de la mesure du silicate et plus généralement des sels nutritifs en tant que traceurs des masses d'eaux dans une zone clé de la circulation océanique globale. Cet exemple est d'autant plus intéressant que la zone est difficile d'accès en raison des conditions climatiques. Il est évident qu'une multiplication des données acquises *in situ* permettrait un suivi constant de l'évolution des masses d'eaux. Ainsi, la répercussion du changement climatique global sur la circulation océanique à grande échelle pourrait être mieux documentée donc mieux prédite.

Conclusion générale

Le développement d'une instrumentation pour des mesures autonomes à moyen et long terme en milieu océanique est une nécessité pour faire progresser la connaissance de la dynamique océanique et du fonctionnement biogéochimique des écosystèmes profonds. L'instrumentation autonome *in situ* doit permettre d'acquérir un grand nombre de données à coût réduit et d'accéder à la variabilité naturelle des phénomènes. L'étude menée au cours de cette thèse s'est inscrite dans ce cadre. Deux milieux d'application particuliers ont été privilégiés : les environnements *benthiques* profonds associés à des sources de composés réduits (sources hydrothermales et sources de méthane) et la colonne d'eau dans l'océan ouvert. Le silicate en tant que nutriment est un paramètre clé pour la production primaire photosynthétique de l'océan global. Associé à d'autres paramètres hydrographiques, il est également utilisé comme traceur de masses d'eaux. Dans les environnements profonds le soufre $-II$ est à la base de l'écosystème car il est le principal accepteur d'électrons pour les organismes chimiosynthétiques.

Rappel des principaux résultats

L'objectif de cette thèse était donc de développer une méthode optimisant la stabilité des mesures du sulfure dans le temps et de développer une nouvelle méthode de détermination du silicate sans réactifs, dans le but d'implanter de nouveaux capteurs à long terme sur des observatoires biogéochimiques. Après avoir détaillé les méthodes d'analyse existantes et réalisé un inventaire des instruments permettant de mesurer ces paramètres *in situ*, et pour certains de façon autonome, nous avons développé plusieurs méthodes potentiellement adaptables à la mesure autonome *in situ*. En effet l'état de l'art effectué sur les capteurs autonomes *in situ* a mis en avant le fait que peu de capteurs permettent une mesure à long terme sans intervention humaine. De plus à ce jour aucune méthode même qualitative n'a permis d'acquérir des données sur des durées

dépassant quelques jours pour la mesure des ions sulfure. Une mesure à long terme même semi-quantitative pourrait permettre d'accroître nos connaissances de façon significative.

Dans les environnements profonds les gammes de concentrations de sulfure rencontrées sont très larges : dans les écosystèmes hydrothermaux, ces valeurs peuvent atteindre 1500 $\mu\text{mol/l}$ alors qu'au niveau des marges continentales les concentrations rencontrées dans les eaux interstitielles des sédiments atteignent jusqu'à 20 mmol/l . Sur ces larges gammes, les méthodes électrochimiques sont mieux adaptées que les techniques colorimétriques utilisées jusqu'à présent. La gamme de concentrations couverte par les électrodes de mesures potentiométriques ($\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$) est très large (de 5 $\mu\text{mol/l}$ à plus de 13 mmol/l). La précision à 700 $\mu\text{mol/l}$ est inférieure à 3 % et comparable à celle des méthodes colorimétriques utilisées pour des concentrations similaires. Cette précision est compatible aux exigences requises pour certaines des applications visées telle que la mise en évidence de phénomènes transitoires de grande amplitude. L'étude de la stabilité dans le temps de la réponse de l'électrode a été établie par un suivi de l'évolution de la droite de calibration. Elle a montré une bonne reproductibilité sur trois mois quel que soit le mode de fabrication de l'électrode. La pente de ces électrodes semble assez stable mais il est important de souligner que la réponse à S^{2-} est une réponse logarithmique ce qui implique qu'une faible variation du potentiel ou de la droite d'étalonnage peut entraîner une forte répercussion sur la valeur de la concentration calculée et donc sur l'exactitude des mesures. De plus, seuls les ions S^{2-} sont détectés. La précision est donc limitée dans des milieux aux pH acides tels que les milieux hydrothermaux.

Cette étude confirme la faisabilité de mesures potentiométriques autonomes sur des durées de plusieurs semaines. Des sondes basées sur ce principe de mesure ont été réalisées à Ifremer/DEEP et déployées pour des tests préliminaires sur une à deux semaines en Méditerranée Orientale dans l'environnement de sources de méthane.

Une autre voie basée sur la voltammétrie cyclique a été étudiée pour la mesure des ions sulfure en milieu océanique pour tenter de mieux contrôler l'exactitude des mesures sur le long terme. Du fait de son affinité pour les ions sulfure, l'argent semble être un matériau bien adapté à la mesure *in situ*. Nous avons donc développé une mesure voltamétrique sur électrode d'argent basée sur la réduction du sulfure d'argent à la surface de l'électrode de travail. La gamme de concentrations couverte par cette technique est également très large (5 $\mu\text{mol/l}$ – 23 mmol/l). Toutefois, contrairement à l'électrode d'or amalgamé, il est nécessaire de préconcentrer les ions sulfure sur l'électrode sous forme de sulfure d'argent pour les concentrations inférieures à 200 $\mu\text{mol/l}$. Le temps de préconcentration, entre 200 et 400 secondes, dépend de la concentration à mesurer. L'augmentation de la surface de l'électrode, et donc l'augmentation de l'intensité du courant mesuré, pourrait permettre de diminuer cette

limite inférieure de 200 $\mu\text{mol/l}$ à moins de 30 $\mu\text{mol/l}$. Les précisions pour la méthode sans préconcentration sont comparables à celles obtenues par la méthode colorimétrique couramment utilisée. En effet pour une concentration de 10 mmol/l la précision est de 1.7 % mais l'erreur a tendance à augmenter avec une diminution de la concentration : à 1 mmol/l la précision passe à 4.1 %. Pour la mesure avec préconcentration, à 100 $\mu\text{mol/l}$ et 10 $\mu\text{mol/l}$, la précision est respectivement de 7.1 % et 9.5 %.

L'application de cette méthode de détection pour des déploiements de capteurs autonomes a nécessité l'étude de l'évolution de la réponse dans le temps. Pour cela nous avons suivi les caractéristiques de la pente de la droite d'étalonnage sur plusieurs semaines. Cette pente semble stable lorsqu'elle est définie à partir de la hauteur du pic de réduction mais lors du suivi des autres paramètres (aire du pic de réduction, intensité et aire du pic d'oxydation), une augmentation de la pente est observée. Cette étude doit donc être poursuivie pour obtenir des conclusions pertinentes, la variabilité observée pouvant être liée à la variabilité de la mesure. L'utilisation de cette méthode comme alternative ou complément à la potentiométrie mérite d'être approfondie.

Dans l'objectif de développer une méthode totalement autonome, nous avons examiné la possibilité d'accéder à la concentration en ions sulfure du milieu sans calibration par une méthode directement quantitative. Pour cela nous avons développé un protocole de mesure basé sur la différence de solubilité entre le chlorure d'argent et le sulfure d'argent. Les résultats obtenus à ce jour ne sont pas suffisants pour conclure sur la pertinence et la qualité de la mesure. Un travail approfondi reste nécessaire pour établir ou non la compatibilité de la méthode avec les applications souhaitées.

Le silicate et le sulfure ont en commun d'être tous les deux des paramètres 'bioactifs', c'est-à-dire des paramètres ayant une influence directe sur le vivant, à la base de la chaîne alimentaire d'écosystèmes océaniques différents. Les ions silicate étant électro-inactifs, leur complexation par les polyoxométallates est nécessaire pour une mesure par électrochimie. Grâce aux propriétés électrochimiques de ces complexes, les ions silicate ont été déterminés par quatre méthodes électrochimiques différentes.

Les deux premières méthodes sont basées sur l'addition de molybdates et de protons dans un échantillon d'eau de mer. La chronoampérométrie peut être utilisée pour la mesure du silicate en portant l'électrode à un potentiel constant. La voltammétrie cyclique présente deux pics d'oxydation et deux pics de réduction donnant quatre valeurs de la concentration, ce qui augmente la précision. La gamme de concentrations rencontrées dans l'océan ouvert est largement couverte (0.3 $\mu\text{mol/l}$ à 170 $\mu\text{mol/l}$). La première réduction implique deux électrons, elle est la réduction du molybdène (VI) en molybdène (IV). La seconde réaction implique trois électrons pour réduire le molybdène (IV) en molybdène (I). L'influence de la température a été quantifiée grâce à la détermination de l'énergie d'activation. Cette valeur à pH 1.5 est d'environ 54 kJ mol^{-1} .

Cette énergie sera particulièrement utile pour modéliser et corriger l'effet de la température pour un futur capteur de silicate. Une éventuelle interférence du phosphate peut être évitée en utilisant une détermination basée sur les différences de vitesse de complexation. Toutefois les concentrations de phosphate dans l'océan ouvert sont généralement très basses, et sachant que le rapport des concentrations de phosphate et de silicate est grand, cette interférence est souvent négligeable.

Une méthode semi autonome en réactifs a par la suite été développée. Elle est basée sur l'oxydation anodique du molybdène dans une cellule de mesure. La complexation des produits d'oxydation avec les ions silicate permet une détection du complexe par voltammétrie cyclique. La limite de détection est de 1 $\mu\text{mol/l}$. Cette méthode a été testée et comparée à la méthode classique colorimétrique pendant la campagne Drake ANT XXIII/3 en 2006 dans le Passage de Drake. Dans cette région le silicate est présent dans la totalité des gammes de concentrations rencontrées dans l'océan. Les résultats montrent une très bonne corrélation entre la voltammétrie et la colorimétrie sur la gamme des concentrations de silicate mesurées au cours de la campagne.

Finalement une méthode de mesure complètement autonome en réactifs a été développée en séparant l'anode de la cathode de façon à utiliser les protons libérés lors de l'oxydation du molybdène pour l'acidification du milieu. Des tests de reproductibilité ont montré une précision de 2.6 % pour une concentration de 100 $\mu\text{mol/l}$.

En parallèle au développement analytique, une analyse des masses d'eaux du Passage de Drake a été réalisée grâce aux données hydrographiques collectées et aux concentrations de silicate obtenues par la méthode voltammétrique. Grâce aux données collectées pendant la campagne Drake ANT XXIII/3 et à une analyse multiparamétrique des masses d'eaux, nous avons pu déconvoluer 8 masses d'eaux présentes dans le Passage de Drake : les eaux de surface Antarctique et Subantarctique (AASW et SASW), l'eau formée en surface en hiver (WW), l'eau antarctique intermédiaire (AAIW), l'eau circumpolaire supérieure et inférieure (UCDW et LCDW), l'eau du sud est du Pacifique (SPDW) et l'eau de la mer de Weddell (WSDW). La WW apparaît très nettement sous la AASW jusqu'au front polaire ; une intrusion de cette eau est également décelable au nord du front polaire, stoppée par le Front Subantarctique. Il est également possible de détecter la SPDW grâce à sa caractéristique unique en silicate (maximum de concentration) au sud du front polaire juste sous la LCDW. Une comparaison avec les données de la campagne WOCE A21 effectuée pendant l'été austral 1990 à bord du R/V Meteor nous a permis de documenter la variabilité des caractéristiques des masses d'eaux du Passage de Drake (trajet situé plus à l'ouest que celui de la campagne Drake ANT XXIII/3). Il est toutefois délicat de conclure sur un quelconque changement climatique en comparant les données des masses d'eaux profondes.

Perspectives

Ces travaux de thèse ouvrent différentes perspectives notamment dans le cadre de développement et de déploiement de capteurs autonomes à plus ou moins long terme sur des observatoires biogéochimiques.

Les sondes potentiométriques doivent faire l'objet de déploiement à plus longue durée dans le cadre d'observatoires fond de mer. La stabilité des électrodes sur le très long terme (1 an) reste cependant à valider.

En ce qui concerne la mesure voltammétrique il sera nécessaire de continuer le suivi de la stabilité du signal en fonction du temps. Les milieux étudiés sont souvent riches en fer II, il sera donc important d'étudier l'interférence de cette espèce sur la mesure. Il serait intéressant de diminuer la limite de détection pour la méthode sans préconcentration (par exemple par la diminution de la surface de l'électrode et donc l'augmentation de l'intensité mesurée). Par ailleurs, l'étude de la réponse des différentes formes des sulfures et polysulfures serait particulièrement intéressante pour envisager la spéciation du soufre dans les environnements « réduits ».

Un potentiostat immergeable autonome a été développé en parallèle par la société NKE sur un financement d'Ifremer. Cet appareil a été testé en laboratoire en août 2007 et doit être déployé *in situ* courant novembre 2007 en Méditerranée Orientale. Un exemple de voltammogramme est donné dans la figure suivante.

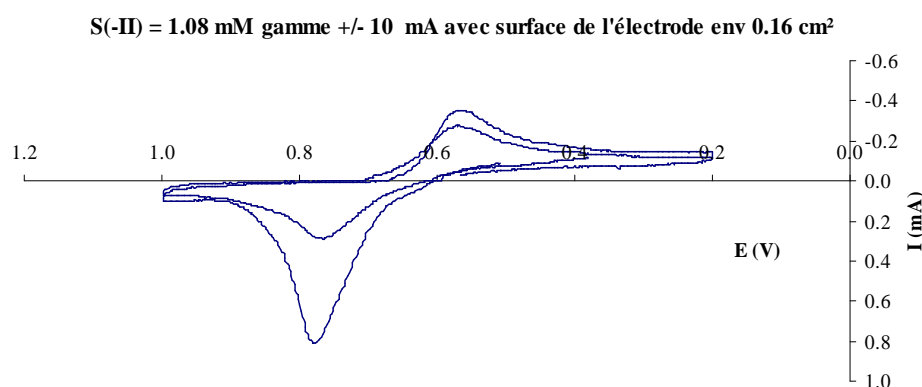


Figure 1 : Voltammogramme obtenu grâce au potentiostat immergeable autonome développé par Ifremer/NKE.

Ces appareils sont destinés être intégrés sur des plateformes expérimentales *in situ* permettant d'étudier les interactions entre environnement chimique et organismes biologiques. Leur déploiement sur des observatoires de fond de mer pour un suivi semi-quantitatif des phénomènes transitoires dans les environnements réduits (sources hydrothermales, marges continentales...) est également envisagé. Il sera également

possible d'envisager une adaptation sur des microprofileurs pour des mesures dans les sédiments au moyen de microélectrodes. Enfin le faible encombrement de l'appareillage n'exclue pas l'adaptation sur des véhicules autonomes réalisant des profils dans la colonne d'eau (AUV, planeurs ...).

Dans le courant de l'année 2008 nous allons pouvoir déployer ce capteur pour étudier les éruptions de soufre de l'upwelling de Namibie. Cet upwelling côtier est une zone possédant un écosystème extrêmement productif. Les zones de fond hypoxiques ($<0.5 \text{ ml O}_2/\text{l}$) et même anoxiques y sont très importantes. C'est dans les sédiments au dessous de ces zones que le sulfure d'hydrogène, très toxique pour la faune et la flore, peut être généré (*Weeks et al., 2002*). Les éruptions d' H_2S sous forme de gaz toxique sont récurrentes à proximité des côtes de Namibie (*Emeis et al., 2004*). Elles peuvent avoir des conséquences humaines et économiques très importantes du fait de leur impact sur le biotope d'une des plus grandes régions d'upwelling côtier du monde. La configuration spatiale de ces éruptions indique que la simple advection verticale liée au processus d'upwelling n'est pas une explication suffisante vu l'ampleur et l'intensité du phénomène observé (*Weeks et al., 2004*). La formation du soufre colloïdal au niveau des eaux de surface est due à l'oxydation du sulfure d'hydrogène et permet une détection via satellites (*Weeks et al., 2002*) grâce aux données « couleur de l'eau ». Ces événements sont très sporadiques et donc très difficiles à prévoir. Le nitrate peut être à la fois un accepteur d'électrons potentiel pour la respiration de la matière organique dans les milieux anoxiques et un donneur d'électrons pour l'oxydation du soufre. La formation d'eaux profondes sulfurées va donc nécessiter la consommation complète non seulement de l'oxygène mais aussi du nitrate. Cette consommation de nitrate étant due à la dénitrification mais aussi au processus d'Anammox : oxydation anaérobie de l'ammonium (*Kuypers et al., 2005; Brüchert et al., 2006*).

Dans ce contexte, l'implémentation d'observatoires *in situ* autonomes permettrait d'acquérir les données nécessaires pour tenter d'expliquer et peut être un jour de prédire ce phénomène lié à la fois à des processus biogéochimiques mais aussi à des processus physiques. Pour cela de nouveaux capteurs doivent être déployés pour des mesures à moyen ou long terme. Le capteur voltammétrique d'ions sulfure développé pendant cette thèse pourra être déployé (en association avec d'autres capteurs chimiques et physiques) et testé pendant une mission prévue avec le Max Planck Institute for Marine Microbiology de Bremen (Allemagne) du 14 mai au 1 juin 2008 au niveau de l'écosystème d'upwelling de Namibie/Benguela. Nous étudierons plus particulièrement les couches d'eau du fond près des sédiments.

En ce qui concerne la mesure du silicate il sera nécessaire de mettre en place un protocole de nettoyage de l'électrode *in situ*. Pour cela, il pourra être envisagé l'association d'une électrolyse à -2 V sur une électrode d'or associée à la réalisation de multiples balayages de potentiel jusqu'à l'obtention d'un courant résiduel faible et stable. La seconde étape sera le suivi de la stabilité de la mesure dans le temps.

L'acquisition d'un potentiostat immergeable autonome par le laboratoire va nous permettre de développer la partie mécanique du capteur de silicate. En effet la mesure doit être réalisée dans un volume fermé. Il est donc nécessaire d'échantillonner de façon précise l'eau à analyser. Par ailleurs, si le suivi de la stabilité de la mesure dans le temps ne s'avère pas satisfaisant, il faudra envisager un protocole de calibration *in situ* par ajout d'un standard.

La participation à la campagne Zéro-Drake ANT-XXIV/3 du 6 février au 16 avril 2008 de Cape Town (Afrique du Sud) à Punta Arenas (Chili) via Jubany (King George Island) permettra de tester ce capteur sur des échantillons réels avec la méthode de mesure sans réactifs. L'analyse des données hydrographiques permettra de comparer les masses d'eaux à celles décrites durant la campagne Woce A21 et deux ans plus tôt (Drake ANT XXIII/3) dans le Passage de Drake pour déceler une éventuelle évolution de ces masses d'eaux dans le temps.

Le développement d'un capteur de silicate autonome et stable sur le long terme ouvrirait la voie à de nombreuses études biogéochimiques. Le capteur résultant, peu encombrant pourrait laisser espérer un déploiement de masse à l'échelle globale sur des flotteurs *lagrangiens*. L'adaptation sur des véhicules autonomes profilant dans la colonne d'eau (tel que les planeurs, ou AUV) serait également possible. Enfin l'implantation sur des mouillages fixes pourrait permettre l'acquisition de longues séries de données en un point fixe. Ces déploiements de masse permettraient ainsi de mieux documenter nos études biogéochimiques et nos modèles de prévisions climatiques pour une meilleure compréhension de l'écosystème Terre.

Lexique

Accrétion : phénomène d'accroissement d'une région continentale ou océanique par apport de matière.

Archaea : groupe majeur de microorganismes constituant un taxon du vivant caractérisé par des cellules sans noyau.

Autotrophe : désigne tout être vivant qui n'a pas besoin d'autre être vivant, pour se nourrir.

Benthique : dérive de benthos et s'emploie pour préciser qu'une espèce vit dans la zone de fond marin.

Chimiosynthèse : une production primaire réalisée par des bactéries autotrophes capables d'exploiter l'énergie chimique contenue dans des composés réduits pour assurer la fixation du carbone.

Chimisorbsion : consiste en la création d'une liaison chimique entre la surface de l'électrode et l'espèce chimisorbée.

Cluster : agrégats.

Couche euphotique : zone sous la surface de l'océan exposée à une lumière suffisante pour que la *photosynthèse* se produise. La profondeur de la zone euphotique peut être grandement affectée par la turbidité saisonnière. Elle s'étend jusqu'à une profondeur à laquelle l'intensité lumineuse résiduelle correspond à 1% de celle en surface.

Courant circumpolaire antarctique : puissant courant océanique qui circule d'ouest en est autour de l'Antarctique.

Eaux Modales : eaux présentant un minimum de vorticité potentielle.

Eulérien : la description eulérienne d'un fluide consiste à se placer en un point fixe du milieu et à observer les modifications des propriétés du fluide qui défile en ce point.

Hydrates de méthane : constitués de molécules d'eau formant des cages dodécaédriques qui piègent des molécules de gaz comme le méthane, le sulfure d'hydrogène. Ces cages peuvent stocker de considérables quantités de gaz (par exemple 164 centimètres cubes de méthane dans 1 centimètre cube d'hydrate).

Lagrangien : la description lagrangienne d'un fluide consiste à observer les modifications des propriétés du fluide que l'on suit dans son mouvement.

Manifold : circuit analytique dans lequel se réalise la réaction chimique lors d'une analyse en flux.

Oligotrophe : milieux aquatiques particulièrement pauvres en éléments nutritifs.

Phytoplancton : plancton végétal.

Photosynthèse : est le processus bioénergétique qui permet aux plantes de synthétiser leur matière organique en exploitant l'énergie solaire.

Plancton : ensemble des organismes, généralement de très petite taille, flottant plus ou moins passivement dans les eaux.

Subduction : processus d'enfoncement d'une plaque tectonique sous une autre plaque de densité plus faible, en général une plaque océanique sous une plaque continentale ou sous une plaque océanique plus récente.

Thermocline : couche de transition thermique rapide entre les eaux superficielles chaudes et les eaux profondes plus froides.

Trophique : Une chaîne trophique ou chaîne alimentaire décrit, en écologie, les différents acteurs impliqués dans un processus particulier de production et de consommation des aliments.

Vorticité : mesure vectorielle des rotations locales dans un fluide suivant les trois directions de l'espace.

Zooplancton : plancton animal.

**Annexe I : Silicate determination in
sea water : toward a reagentless
electrochemical method**

Available online at www.sciencedirect.com

Marine Chemistry 106 (2007) 489–497

MARINE
CHEMISTRYwww.elsevier.com/locate/marchem

Silicate determination in sea water: Toward a reagentless electrochemical method

Marielle Lacombe ^a, Véronique Garçon ^{a,*}, Maurice Comtat ^b, Louise Oriol ^c, Joël Sudre ^a, Danièle Thouron ^a, Nadine Le Bris ^d, Christine Provost ^e

^a Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales, UMR 5566, 18 Avenue Edouard Belin, 31401 Toulouse Cedex 9, France

^b Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

^c Laboratoire d'Océanographie Biologique de Banyuls, UMR 7621, BP44, F-66650 Banyuls-sur-Mer, France

^d Ifremer, Département Etude des Ecosystèmes Profonds, BP70, 29280 Plouzané, France

^e Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentation et Approches Numériques, T 45-55 4, boîte 100 UPMC, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

Received 7 November 2006; received in revised form 2 May 2007; accepted 8 May 2007

Available online 21 May 2007

Abstract

Silicate has been determined in sea water by four different electrochemical methods based on the detection of the silicomolybdic complex formed in acidic media by the reaction between silicate and molybdenum salts. The first two methods are based on the addition of molybdate and protons in a seawater sample in an electrochemical cell. Cyclic voltammetry presents two reduction and two oxidation peaks giving four values of the concentration and therefore increasing the precision. Then chronoamperometry is performed on an electrode held at a constant potential. A semi-autonomous method has been developed based on the electrochemical anodic oxidation of molybdenum, the complexation of the oxidation product with silicate and the detection of the complex by cyclic voltammetry. This method is tested and compared with the classical colorimetric one during ANT XXIII/3 cruise across Drake Passage (January–February 2006). The detection limit is 1 μM and the deviation between both methods is less than 3% for concentrations higher than 10 μM . Finally a complete reagentless method with a precision of 2.6% is described based on the simultaneous formation of the molybdenum salt and protons in a divided electrochemical cell. This latter method should be very useful for developing a reagentless sensor suitable for long term *in situ* deployments on oceanic biogeochemical observatories. © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Silicate; Chronoamperometry; Voltammetry; Molybdenum; Reagentless method; Drake Passage

1. Introduction

Silicate is an essential nutrient element for organisms in aquatic environments and it is important to measure it

accurately. Quantitative analysis in seawater is based on its reaction with molybdenum salts in acidic medium to form a silicomolybdic complex. This technique based on spectrophotometry has received a wide acceptance because of its precision. Alternate methods based on the electrochemical determination of the silicomolybdic complex have recently been proposed. Silicate is a non electroactive ion but Er-Kang and Meng-Xia (1982)

* Corresponding author. Tel.: +33 5 61 33 29 57; fax: +33 5 61 25 32 05.
E-mail address: Veronique.Garcon@cnes.fr (V. Garçon).

have shown that its electrochemical determination through an amperometric detection in flow injection analysis was feasible. Fogg and Bsebsu (1983) showed that pulse voltammetry could improve the sensitivity. Carpenter et al. (1997) have described microelectrode procedures for the determination of silicate in water with the addition of molybdate. Then Hodgson and Pletcher (1998) improved this study for both silicate and phosphate determination using amperometric detection.

ANAIS (Thouron et al., 2003) is one of the few analyzers adapted for *in situ* silicate measurements and for profiling the water column to 1000 m depth. But submersible colorimetric analyzers need significant energy and reagents, and their main drawbacks are their lack of autonomy, weight and size. Progress toward miniaturization and decrease in energy consumption requires to investigate new methodological avenues. Electrochemistry provides some methods for achieving excellent 'figures of merit' (lifetime, high precision, low detection limit, fast response time, good reproducibility). For instance Luther et al. (2001) used voltammetry in extreme conditions such as hydrothermal vents with high pressure and temperature gradients.

We present here the development of an electrochemical reagentless method for silicate determination and its application in a field study in the southern ocean across Drake Passage. It is ideally suited for such application since across Drake Passage, silicate is present in the whole concentrations range found in the open ocean. This new method should be very useful for the development of a new generation sensor of a small size, with little power requirement and without reagent. It could be adapted on observatories for long term *in situ* measurements.

The paper is structured as follows. The Section 2 presents the different methods used to measure silicate and the data set collected within Drake Passage. The electrochemical methods with the addition of reagent are presented in Section 3. Then the development of the semi-autonomous detection, the on board comparison of this method with the classical silicate detection (colorimetry) and field study results are reported. Finally a complete reagentless method is described and we conclude by investigating potential routes of improvement of our electrochemical method.

2. Methods

2.1. Reagents and calibration standards

All solutions were prepared in Milli-Q water (Millipore Milli-Q water system) with reagent grade salts.

Artificial seawater for standards calibration, silicate and phosphate samples was prepared at a salinity of 34.7 g/L with 32.13 g of sodium chloride (NaCl), 7.13 g of magnesium–sulfate heptahydrate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and 0.17 g of sodium carbonate (NaCO_3), by liter of Milli-Q water.

The three reagents used for silicate spectrophotometric determinations are:

- an acidified ammonium heptamolybdate solution (10 g of ammonium heptamolybdate, 40 mL of sulphuric acid, H_2SO_4 5N in 1000 mL of Milli-Q water),
- an oxalic solution (7 g of oxalic acid and 50 mL H_2SO_4 in 1000 mL of Milli-Q water and 1 mL of Aerosol 22(Sigma)),
- an ascorbic solution (17.8 g of L-ascorbic acid and 25 mL of acetone in 1000 mL of Milli-Q water and 1 mL of Aerosol 22).

Working calibration standards were prepared as described in the WOCE operation and method manual (Gordon et al., 1993) with sodium silicofluoride (Na_2SiF_6 , Merck) and potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 , Merck).

2.2. Colorimetric method

Colorimetric detection was developed following Le Corre and Tréguer's (1976) method. Comparison of the colorimetric and voltammetric methods was made in the laboratory with an Auto-Analyzer Technicon II (AAII, Bran Luebbe). On board comparison of both methods was made with an Auto-Analyzer (Skalar). Baseline was made with artificial seawater. Standards solutions used on board were tested back in the laboratory with commercial standards (OSIL, 1000 μM) and no difference was observed.

Reproducibility tests were performed on board. The precision obtained for the concentration ranges of the samples is reported in Table 1, and ranged between 1.5 and 2.9%. For the purpose of this discussion, we consider a precision of 2.9%. This precision is obtained by a multiplication of the standard deviation by two (2σ).

2.3. Electrochemical methods

The reference electrode was an Ag/AgCl electrode (Metrohm). All the following potentials are given relative to this electrode.

Electrochemical measurements were carried out with a potentiostat μ -Autolab III (Metrohm).

Table 1
Precision of on board colorimetric method for various silicate concentration ranges

Sample concentrations (μM)	0–10	10–20	20–40	40–50	60–70	80	90	100	110–120	120–140
Precision (%)	1.9	2.9	1.8	2.8	2.2	1.5	2.0	2.1	2.6	1.9

Voltammograms at a stationary or rotating disk electrode were recorded in a three electrode cell with a carbon counter electrode. Working electrodes were in gold, platinum, or glassy carbon (Metrohm, area 0.07 cm^2). The glassy carbon disk was polished with lapping film sheet (3 M Aluminium Oxide, $1\ \mu\text{m}$) before each measurement. Chronoamperometry was made with a glassy carbon disc working electrode (Metrohm, area 0.07 cm^2) held at a constant potential of 200 mV.

The molybdenum electrode (Good Fellow Metals, purity: 99.9%) has an area of 1.2 cm^2 . For the semi-autonomous method, molybdate was produced by molybdenum anodic oxidation performed at a constant electrolysis current (50 mA) during 420 s, in a 5 mL cell. pH is adjusted to 1.5 by sulphuric acid H_2SO_4 5N addition.

The reagentless method is based on the use of a 6 mL cell divided in two by a porous polyethylene membrane thus each part of the cell was filled with 3 mL of the solution. Molybdenum, reference and sensing electrodes were in the anodic compartment while the counter electrode was in the cathodic compartment. Molybdate was produced by molybdenum anodic oxidation performed at a constant electrolysis current (50 mA) during 360 s.

For the voltammetric measurements, four calibration curves were made with the two oxidation peaks and the two reduction peaks.

2.4. Seawater collection

The collection of seawater samples and surface-to-bottom Conductivity Temperature Depth casts (CTD casts) were made during the ANT XXIII/3 cruise aboard the R/V Polarstern during the austral summer 2006. A poleward transect from Puntas Arenas (Chile) to the Antarctic Peninsula took place from January 14th to January 26th 2006, and the return (northward) transect from January 31st to February 8th. Among the 105 CTD casts performed, 22 profiles were analyzed both with the colorimetric and the voltammetric methods for silicate determination:

- 8 CTD stations during the outward journey with 22 levels at each station,
- 14 stations during the return transect with between 11 and 22 levels at each station.

Seawater was collected using 12 L Niskin bottles mounted on a Sea Bird SBE 32 Rosette equipped with a CTDO₂ Sea Bird SBE 11.

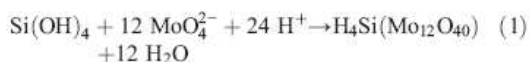
Samples were collected in Nalgene flasks following the sampling procedure by Gordon et al. (1993) and the analyses were performed either immediately after sampling or on samples stored at 4 °C and analyzed within 8 h.

Two bottles were closed at the same depth at station DRA 075, and reproducibility tests of both methods were made at different stations.

3. Results and discussion

3.1. Voltammetric and chronoamperometric methods

The electrochemical determination of the non electroactive silicate is based on the formation of a complex with molybdate according to the reaction (1):



The molybdosilicate complex is formed by the reaction of hexafluorosilicate in an acidic solution (pH ~ 1.5) to form a Keggin anion. Molybdate is in large excess (10 mM) and the pH is adjusted with sulphuric acid.

Voltammetry of the Keggin anion formed shows two reduction and two oxidation waves (Carpenter et al., 1997; Hodgson and Pletcher, 1998).

Fig. 1 shows cyclic voltammograms recorded with a gold, a platinum and a glassy carbon disk electrode in artificial seawater containing $145\ \mu\text{M}$ of Si(OH)_4 , which is nearly the maximum of concentration found in the open ocean. These voltammograms show two reduction peaks at +357 mV and +238 mV and two oxidation peaks at +300 mV and +405 mV on glassy carbon electrode.

The complexation with an addition of sodium molybdate in large excess (10 mM) takes about 6 min (at 24 °C) and gives 4 good correlation curves for concentrations between 0.3 and 160 μM and for each oxidation and reduction. The detection limit obtained is lower than in previous studies (0.3 μM versus 1 μM for Carpenter et al., 1997) for voltammetric detection, while for chronoamperometric analysis Hodgson and Pletcher

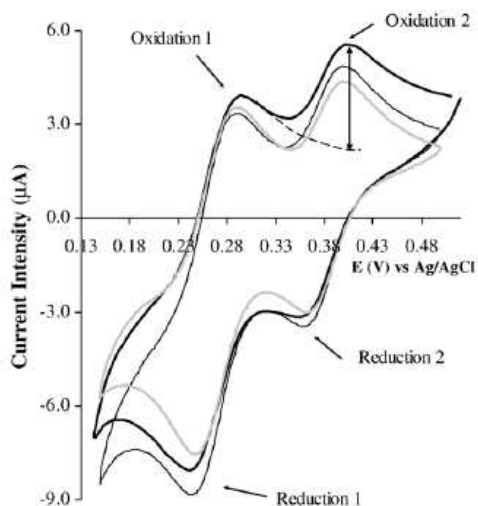


Fig. 1. Voltammograms ($\text{Si}(\text{OH})_4 = 145 \mu\text{M}$, molybdate = 10 mM and $\text{pH} = 1.5$) at a gold electrode (bold black line), a platinum electrode (thin black line) and a glassy carbon electrode; scan rate = 200 mV/s. Extrapolation is represented by the dotted curve, according to Cottrell's law.

(1998) found a detection limit lower than $1 \mu\text{M}$ with microdisk array electrodes made of carbon.

Fig. 2 shows a chronoamperometric linear response in an experiment carried out in artificial seawater at $\text{pH} 1.5$ and a concentration of molybdate at 10 mM. The working glassy carbon electrode was held at a constant potential of +200 mV. Such a potential prevents the reduction of Mo (VI) in Mo (0) and thus the deterioration of the electrode. The response of the different increases in silicate concentration is linear, similar to previous studies.

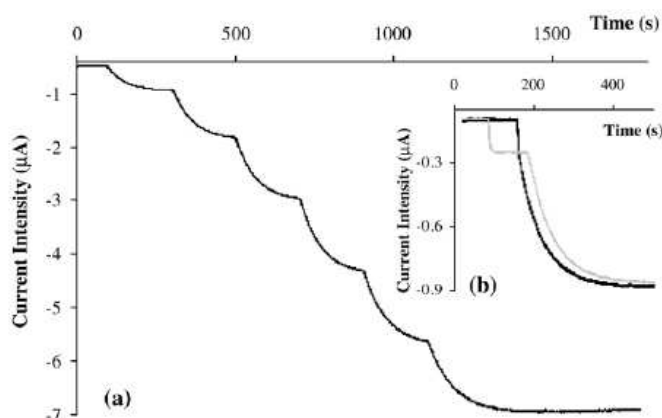


Fig. 2. (a) Chronoamperometric measurements at a glassy carbon electrode for different silicate concentrations (10 μM , 30 μM , 56 μM , 90 μM , 122 μM and 155 μM). (b) Difference of phosphate and silicate kinetics for an addition of phosphate to 9.4 μM first then an addition of silicate to 10.0 μM (grey line) and for an addition of phosphate to 9.4 μM and silicate to 10.0 μM at the same time (black line).

Methods have been suggested to study the interferences with phosphate based on the differences of kinetics (Hodgson and Pletcher, 1998). Fig. 2 shows this difference with first the very fast response of phosphate and secondly the response of silicate. The steady state value gives the concentration of silicate + phosphate while the first step appears to be the measurement of phosphate. This difference of kinetics can be exploited to eliminate the interference of phosphate. However this interference is not significant for concentration ranges found in the ocean. Experiments were made to study this interference at two different relevant concentration ratios (silicate/phosphate: 56 and 6). No significant difference was found for both amperometric and voltammetric methods.

The amperometry is the simplest method and takes less than 6 min but voltammetry provides four values of the concentration and therefore increases the precision. These methods are well adapted to the flow injection analysis. The main drawback of both methods for achieving an *in situ* long term sensor is that they require the addition of molybdate and protons in the sample before measurements.

3.2. Semi-autonomous method

In order to eliminate the need for molybdenum reagents, we developed a semi-autonomous method that produces molybdenum salts as the product of molybdenum metal oxidation in the reaction cell. Electrochemical oxidation of molybdenum has been performed in several solutions (Wang et al., 1998; De Rosa et al., 2004) but to our knowledge never in sea water.

Fig. 3 shows the intensity curve for the oxidation of the molybdenum in artificial sea water. The Tafel plot of

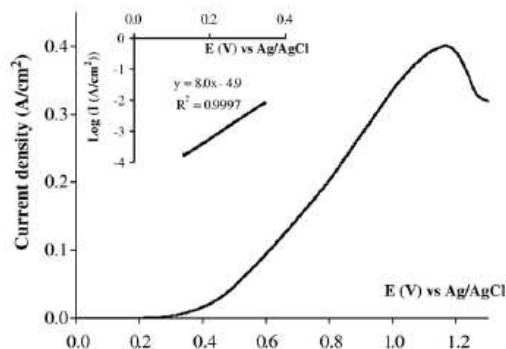
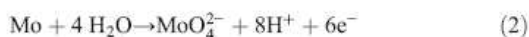


Fig. 3. Voltammogram (1 mV/s) of the oxidation of molybdenum in artificial sea water. Tafel plot is also represented at the top left corner.

this oxidation is also represented at the top left corner. According to Wang et al. (1998), the anodic wave for potential higher than 0.3 V corresponds to the formation of Mo (VI) oxide. In the present work, molybdate is formed directly in the medium by electro-oxidation of molybdenum in a 5 mL cell, according to reaction (2):



The Tafel plot is a useful device for evaluating kinetic parameters. The anodic branch of this plot can be described by the Eq. (3):

$$\text{Ln } j = \text{Ln } j_0 + \alpha \cdot n \cdot F \cdot R^{-1} \cdot T^{-1} \cdot \eta \quad (3)$$

Where j is the current density (A cm^{-2}), j_0 the exchange current density (A cm^{-2}), α the transfer

coefficient, η the overpotential (V), F the Faraday constant (C), n the number of electrons and R the molar gas constant ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Our Tafel plot slope is 8.0 and the exchange current density is $10^{-4.9} \text{ A cm}^{-2}$ (Fig. 3), of the same order than those obtained for molybdenum oxidation in several media (Wang et al., 1998; De Rosa et al., 2004). Using Eq. (3) we can determine the factor $\alpha \cdot n$, equal to 0.63, to describe the oxidation of the molybdenum.

A constant current intensity of 50 mA is chosen for the oxidation in order to control the quantity of molybdate formed. The theoretical electricity quantity necessary to form molybdate in large excess is given by Faraday Law (4):

$$Q = n \cdot F \cdot V \cdot C = I \cdot t \quad (4)$$

where Q is the electricity quantity (Coulombs), V the volume (cm^3), C the molybdate concentration (mol cm^{-3}), I the intensity (A) and t the time (s).

This equation predicts the time to form molybdate at a concentration of 7 mM to be 400 s. Different oxidation times (around this theoretical time) were studied with an intensity of 50 mA, and for a 5 mL volume of reaction measuring the first oxidation peak intensity as a function of time (Fig. 4). The molybdenum oxidation of 420 s (corresponding to a concentration of 7.3 mM) presents a higher intensity limit (2.5 μA) than the molybdenum oxidation of 360 s. In addition the equilibrium is obtained faster. As a result the rate constant has a higher value for the longer oxidation ($8.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 360 s and $9.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for 420 s of molybdenum oxidation).

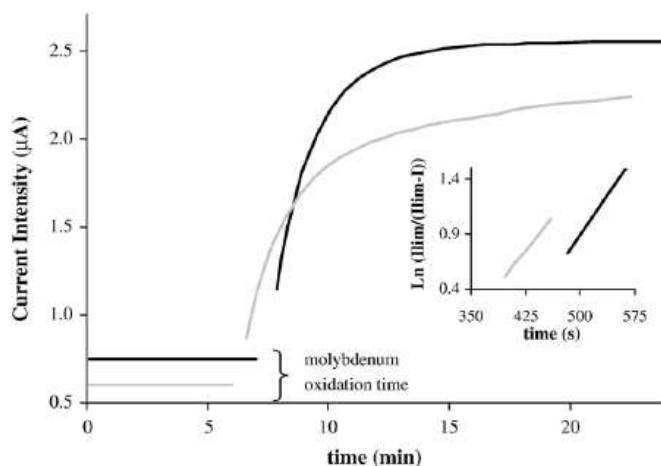


Fig. 4. Kinetics of molybdosilicate complexation after different molybdenum oxidation times (360 in grey and 420 s in black) obtained (at 22 °C, Silicate=200 μM) by the intensity current of the first oxidation peak as a function of time (after the addition of sulphuric acid to pH 1.5). The inset shows the data replotted as $\text{Ln } I_{\text{lim}}/(I_{\text{lim}}-I)$ vs. time.

Table 2

Laboratory reproducibility tests for the voltammetric method: concentrations obtained with the four peak calibrations and with the average of concentrations derived with the four calibrations

Sample concentrations (μM)	Precision (%)				
	Oxidation 1	Oxidation 2	Reduction 1	Reduction 2	Average
36.6	4.2	3.0	11.7	3.4	3.3
154.1	3.2	7.1	5.0	1.3	2.3

These constants are in agreement with Carpenter et al. (1997). The global reaction (oxidation and complexation) takes about 15 min at pH 1.5 (addition of 30 μL of sulfuric acid 5N). The detection limit is 1 μM .

The silicate concentrations are calculated using the 4 calibration curves for each oxidation and reduction. A good correlation is obtained between 5 μM and 170 μM for the four peaks.

Before applying this method on board, an intercomparison with the classical method on land was made and the reproducibility of the method was tested. For the highest concentrations (154 μM) a precision of 2.3% (for the average of the 4 concentrations obtained with the four calibration curves) was found while for each calibration the precision was between 1.3 and 7.0%. For lower concentrations (36 μM), the precision was 3.3% for the average of the 4 calibrations while for each calibration the precision is between 3.0 and 11.7%. In conclusion, the concentration average of these 4 concentrations seems the best way to have a good accuracy. The precision of analysis is lower than 2.5% for samples containing 154 μM (Table 2). The intercomparison with the laboratory classical method showed a good correlation between both methods with a deviation of about 3%.

3.3. On board intercomparison with the semi autonomous method

Reproducibility tests were made at four different stations (Table 3): three measurements on the same sample were made at three stations and ten measurements on the same sample were made for one depth at one station. Table 3 shows that the precision obtained is between 0.4 and 6.1% for the first oxidation, between 1.2 and 6.1% for the second oxidation, between 2.9 and 4.4% for the first reduction, and between 1.8 and 4% for the second reduction. Finally the average of the four concentrations gives a precision between 1.2 and 3%. These results confirm our first results obtained in the laboratory, showing that the average of the four concentrations obtained with the four calibration curves of reduction and oxidation peaks, yields the best precision.

The typical vertical profiles of silicate concentrations obtained in Drake Passage at stations DRA101, DRA020 and DRA046 demonstrate that our electrochemical method is in good agreement with the colorimetric flux analysis conventionally used for seawater silicate analysis (Fig. 5).

Samples from the two Niskin bottles closed at the same depth (400 m at Station DRA 075) provide the same silicate concentration (84 μM).

Table 3

Reproducibility tests performed on board for voltammetry with samples from DRA 035, 046, 050 and 063 (n =number of measurements and σ =standard deviation, precision= 2σ)

Station	Depth (m)	n		Oxidation 1	Oxidation 2	Reduction 1	Reduction 2	Average
DRA 035	2100	3	Average (μM)	130.8	138.1	133.9	139.7	135.6
			σ	0.2	4.2	1.9	2.8	0.8
			Precision %	0.4	6.1	2.9	4.0	1.2
DRA 046	1900	3	Average (μM)	125.0	134.4	126.9	134.0	130.0
			σ	4.0	2.2	2.2	1.5	1.5
			Precision %	6.5	3.3	3.5	2.2	2.4
DRA 050	900	3	Average (μM)	117.4	122.1	115.8	123.5	119.7
			σ	1.2	0.7	2.2	1.1	0.8
			Precision %	2.1	1.2	3.7	1.8	1.4
DRA 063	570	10	Average (μM)	92.0	97.0	92.5	94.5	94.0
			σ	2.7	1.9	2.1	1.7	1.4
			Precision %	5.8	4.0	4.4	3.5	3.0

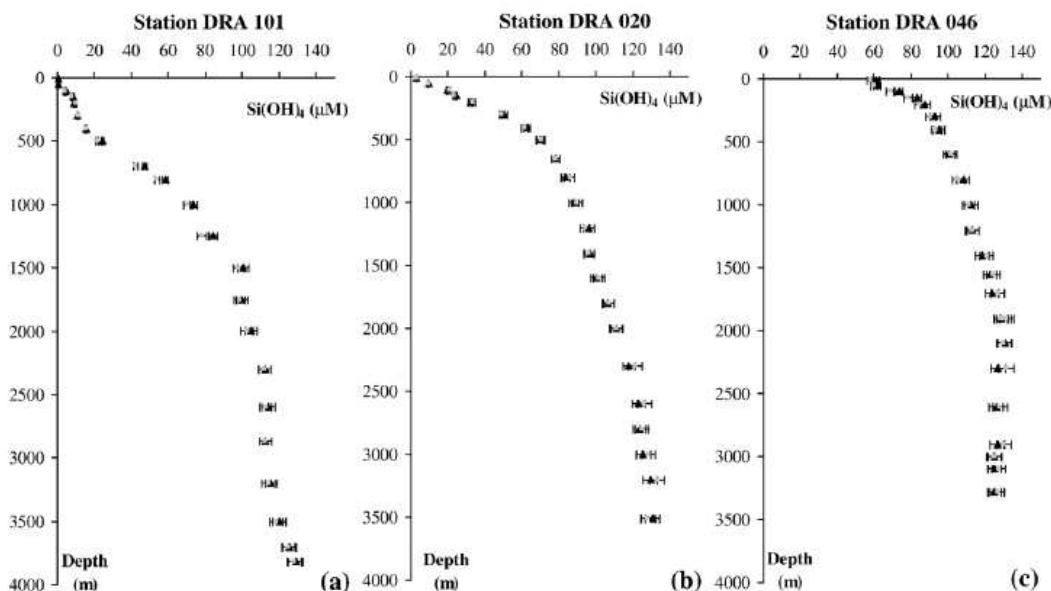


Fig. 5. Comparison of the two methods, voltammetry in black and colorimetry in grey at stations DRA 101 (a), DRA 020 (b) and DRA 046 (c).

The deviation obtained by the comparison of voltammetric analysis and colorimetric analysis is shown on Fig. 6. For the highest concentrations (60–140 μM), 90% of the concentrations have a deviation lower than 5%, with an average of 2.4%. For the concentrations between 10 and 60 μM , all concentrations have a deviation lower than 10%, with an average of 5.1%. For the lower concentrations (< 10 μM), the deviation is about 20% and the method does not seem efficient. The average thus obtained for the concentrations larger than 10 μM is 3.0%. Moreover the good agreement between both methods confirms the little interference from phosphate.

3.4. Reagentless method

Acidification of the sample is performed by means of the protons released during the molybdenum oxidation in reaction (2). This was confirmed by the experiment we did separating the anode from the cathode by a polyethylene diaphragm. The pH obtained in the anode cell (1.5) after 360 s of oxidation was close to the theoretical pH (1.1) calculated using reaction (2) and Eq. (4). Fig. 7 (a) shows the calibration for concentrations from 2 μM to 152 μM obtained by the two oxidation and two reduction peaks for the reagentless method. A very good linearity is observed. Kinetics of molybdosilicate complexation after a molybdenum oxidation of 360 s

show that the complex is completely formed after 15 min at 19 °C. Reproducibility tests were performed showing precision of 2.6% for a concentration of 100 μM .

The precision of the electrochemical method could be increased changing the voltammogram post-treatment procedure, doing an extrapolation of the current of the

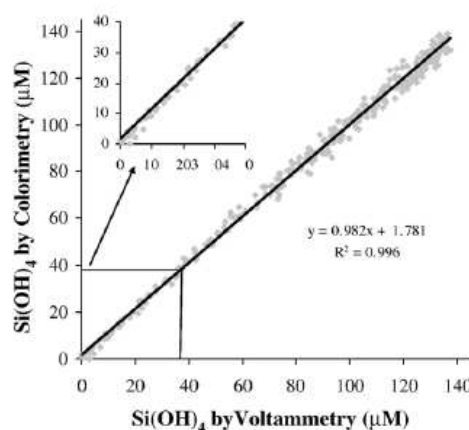


Fig. 6. Deviation of voltammetric analysis compared to colorimetric measurements over all samples.

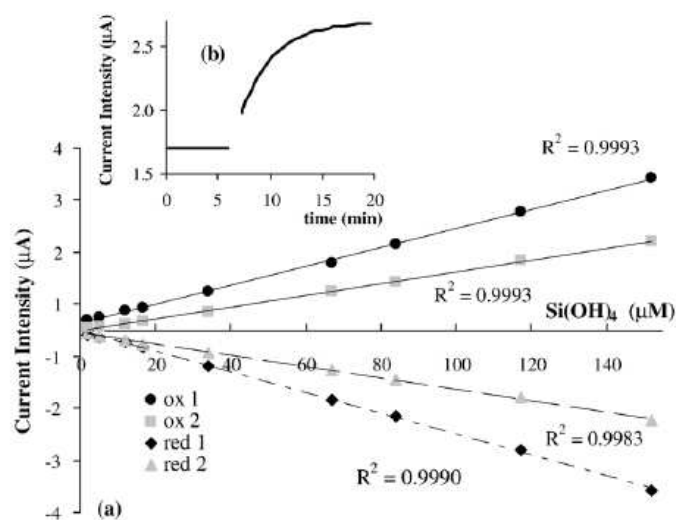


Fig. 7. (a) Calibration for concentrations from 1 μM to 152 μM , obtained by the two oxidation and two reduction peaks for the reagentless method. (b) Kinetics of molybdosilicate complexation after a molybdenum oxidation of 360 s obtained (at 19 $^{\circ}\text{C}$, Si = 100 μM) by the intensity current of the first oxidation peak as a function of time for the reagentless method.

first silicomolybdate oxidized and the first silicomolybdate reduced (Fig. 2). As the electrode reaction is limited by diffusion, it is possible to extrapolate the intensity for a potential after the peak according to the Cottrell equation. After the potential of the first oxidation or reduction peak, the absolute current intensity decreases with time according to Eq. (5) (Bard and Faulkner, 2001):

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot t^{-1/2} \quad (5)$$

Where A is the electrode area (cm^2) and D the diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

This method improves the data precision from Oxidation 2 and Reduction 1 (Fig. 2) of about 0.9%.

One way to increase the speed of sample analysis would be the increase of the molybdenum surface electrode and/or the current oxidation and/or a decrease of the reaction volume in order to increase the concentration of molybdate in the reaction volume.

To develop a long term autonomous sensor will require the adaptation of an *in situ* cleaning of the electrode holding it at very low potential or with several scanning of the potential. Phosphate interferences might be avoided with the amperometric method (Hodgson and Pletcher, 1998) based on the kinetics differences. In addition phosphate concentrations in the open ocean are very low ($<3 \mu\text{M}$) and as the factor between the two elements is high, orthophosphate would not interfere

with silicate (Liang et al., 2007). Furthermore the temperature effect has to be studied and modelled because it will have an important effect on the kinetics of the complexation. Sampling of a small volume should be achieved to decrease as much as possible the time measurement.

These results show that this voltammetric method is suitable for environmental applications and especially for long term oceanic monitoring. It is a reagentless method, with little power requirement and the sensor size is very small as compared to other existing sensors. It is also very well adapted at extreme conditions such as high pressure gradient.

4. Conclusions

This study shows the first electrochemical molybdenum oxidation and manual addition of H^+ leading to a semi-autonomous method for silicate determination using cyclic voltammetry as a detection method. Electrochemical determination of silicate in seawater was performed in the overall concentration range found in the open ocean. Results obtained during the ANT XXIII/3 cruise across Drake Passage (Jan–Feb 2006) showed that the voltammetric semi-autonomous method is reliable for the analysis of silicate in the water column. The comparison with classical colorimetric measurements is excellent. Finally a complete reagentless method is proposed for the first time. In that case, it is possible to prepare an

electrochemical cell of small volume full of seawater in which both molybdate and protons are produced. It provides a small size sensor using little energy. In the future, cleaning of the electrode will be possible on gold or platinum working electrode.

Acknowledgements

We are grateful to the officers, scientists and crew of Drake ANT XXIII/3 cruise aboard R/V FS Polarstern for their invaluable assistance in the collection of data set. We thank Hélène Durliat from the Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503, Université Paul Sabatier) for her very useful contribution to the phosphate and silicate amperometric detection. We also thank the Arago Laboratory from Banyuls-sur-Mer for the loan of the Skalar Auto-analyzer during the cruise and the two anonymous reviewers for their constructive comments which helped improve our manuscript. M. L. was supported by a PhD grant from CNRS and IFREMER. The Drake program is supported by a CNES and CNRS grant.

References

- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, Second edition. Wiley J. and Sons, New York, p. 833.
- Carpenter, N., Hodgson, A.W.E., Pletcher, D., 1997. Microelectrode procedures for the determination of silicate and phosphate in waters-fundamental studies. *Electroanalysis* 9 (17), 1311–1317.
- De Rosa, L., Tomachuk, C.R., Srimger, J., Mitton, D.B., Saiello, S., Bellucci, F., 2004. The wet corrosion of molybdenum thin film — part I: behavior at 25 °C. *Mater. Corros.* 55, 602–609.
- Er-Kang, W., Meng-Xia, W., 1982. Differential pulse voltammetric determination of trace silicon at glassy carbon electrode. *Anal. Chim. Acta* 144, 147–153.
- Fogg, A.G., Bsebsu, N.K., 1983. Differential-pulse anodic voltammetric determination of phosphate, silicate, arsenate and germinate as heteropolymolybdates at a stationary glassy-carbon electrode. *Talanta* 28, 473–476.
- Gordon, L.I., Jennings, J.C., Ross, A.A., Krest, J.M., 1993. WOCE, Method Manual. W.H.P. Office Report, pp. 68–91.
- Hodgson, A.W.E., Pletcher, D., 1998. Microelectrode procedures for analysis of silicate and phosphate — towards practical procedures. *Electroanalysis* 10, 321–325.
- Le Corre, P., Tréguer, P., 1976. Contribution à l'étude de la matière organique dissoute et des sels nutritifs dans l'eau de mer. Caractéristiques chimiques du Golfe de Gascogne et des upwellings côtiers de l'Afrique du Nord-Ouest. Thesis. Université de Bretagne Occidentale. Brest. 490 pp.
- Liang, Y., Yuan, D., Li, Q., Lin, Q., 2007. Flow injection analysis of nanomolar level orthophosphate in seawater with solid phase enrichment and colorimetric detection. *Mar. Chem.* 103, 122–130.
- Luther III, G.W., Rozan, T.F., Taillefert, M., Di Meo, C., Shank, T.M., Lutz, R.A., Cary, S.C., 2001. Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology. *Nature* 410, 813–816.
- Thouron, D., Vuillemin, R., Philippon, X., Lourenço, A., Provost, C., Cruzado, A., Garçon, V., 2003. An autonomous nutrient analyzer for oceanic long-term *in situ* biogeochemical monitoring. *Anal. Chem.* 75 (11), 2601–2609.
- Wang, K., Li, Y.S., He, P., 1998. In situ identification of surface species on molybdenum in different media. *Electrochim. Acta* 43, 2459–2467.

**Annexe II : A new electrochemical
reagentless method for silicate
measurement in sea water**

A new electrochemical reagentless method for silicate measurement in sea water

Authors

Lacombe Marielle^a, Garçon Véronique^{a*}, Thouron Danièle^a, Le Bris Nadine^b, Comtat Maurice^c.

* Corresponding author: Veronique.Garcon@cnes.fr Ph: 00 33 5 61 33 29 57 ; Fax : 00 33 5 61 25 32 05

^a Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales, Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 5566, 18 Avenue Edouard Belin, 31401 Toulouse Cedex 9, France.

^b Ifremer, Département Etude des Ecosystèmes Profonds, BP70, 29280 Plouzané, France,

^c Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France.

Soumise à : Talanta

Abstract

After having briefly studied the molybdenum oxidation in several aqueous solutions we developed a semi-autonomous method to detect silicate in aqueous samples. We used the molybdenum oxidation to form molybdate in acidic media. The silicomolybdic complex formed with silicate is detectable by chrono-amperometry or cyclic voltammetry. This new method was tested on real samples during Drake ANTIII/3 cruise and compared with the classical colorimetric method. It demonstrated that our electrochemical method is in good agreement with the method conventionally used for environmental water silicate analysis. Then we presented a new method, completely reagentless, using molybdate and proton produced during molybdenum oxidation. Reproducibility tests were performed showing a precision of 2.6% for a concentration of 100 μM . This new method will be very suitable for the development of new autonomous silicate sensors easy to handle and without reagents.

Key words: Molybdenum, silicate, reagentless, chrono-amperometry, cyclic voltammetry.

1. Introduction

Dissolved silicate has an important influence in several systems such as ceramics industry, detergents, underground waters, potable and waste waters and also oceanic waters. The common analytical technique in natural waters is the spectrophotometric method. It involves the addition to the sample of an acidic molybdate solution to convert the silicate to a Keggin anion, $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ and subsequent chemical reduction to a mixed oxidation state, a molybdenum complex which is intensely blue with a maximum of absorption at 810 nm [1]. This method is now frequently carried out in automated continuous flow systems [2], and *in situ* sensors have been developed to measure nutrients autonomously in the ocean [3-6]. Selectivity between silicate and phosphate remains a significant problem because of their very similar chemical behaviour [7], and systematic salt effect is present in automated nutrient determination in seawater [8]. Simultaneous determination of phosphate and silicate is possible by first-derivative spectrophotometry [9].

Silicate determination was performed by ion exclusion chromatography with UV detection in leaching process waters [10] and in fresh water using flow injection with luminol chemiluminescence detection [11]. Recently a sorption-chromatographic method for determining phosphate and silicate ions in waters as molybdic heteropoly acids was developed [12]. Silicate was also measured in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [13], by ion exclusion chromatography with conductivity detection [14], by ion exclusion chromatography in combination with inductively coupled plasma-mass spectrometer [15].

Some *in situ* voltammetric probes have already been developed for chemical monitoring and speciation [16; 17]. Electrochemistry is a well adapted discipline for the development of new sensors because it measures several species simultaneously with very good spatial and time resolution, at low cost and very low concentrations, without reagents and thus with a small size sensor.

Some electrochemical methods have been reported to measure silicate and phosphate using heteropolymolybdates [18-20]. The orthophosphate amperometric detection was investigated by flow injection analysis by Harden and Nonidez [21] and by batch injection analysis by Quintana *et al.* [22]. The amperometric detection was also used for phosphate determination with a bienzyme electrode [23]. Carpenter *et al.* [24] presented fundamental studies with ultra microelectrodes, for the determination of silicate and phosphate in water.

Hodgson and Pletcher extended this study and discussed the ways to enhance selectivity between silicate and phosphate [25]. The response of the silicomolybdic complex was investigated by Lee and Gerwirth on silver and gold electrodes [26]. Finally, a differential pulse polarographic method was used to detect trace of phosphate in environmental samples [27].

We presented the first steps of the development of a reagentless method for silicate determination in seawater samples in a previous paper [28]. The aim of the work here is to describe the chemical and electrochemical properties of this new method and discuss its advantages and potential as compared to other methods.

The paper is structured as follows. The methods used to measure silicate and to develop the new detection method are presented in Section 2. Section 3 describe first the preliminary studies on the electrochemical behaviour of the silicomolybdic complex, then the study of the molybdenum oxidation and the development of the semi autonomous method. Finally a complete reagentless method for silicate detection is presented and we concluded by the discussion on this new method.

2. Experimental section

2.1. Apparatus

Cyclic and linear sweep voltammetry and chrono-amperometry were carried out with a potentiostat μ -Autolab III (Metrohm). The rotating disk electrode (RDE) was controlled by an RDE controller (Metrohm). Voltammograms at a stationary or rotating disk electrode were recorded in a three electrode cell with a carbon counter electrode. Working electrodes were in gold, platinum, or glassy carbon with an area of 0.07 cm^2 (Metrohm). All potentials are given relative to the Ag/AgCl ($\text{KCl } 3\text{mol.L}^{-1}$) reference electrode. The glassy carbon disk was polished with lapping film sheet (3M Aluminium Oxide, 1 micron) before each measurement. Chronoamperometry was made with a glassy carbon disk working electrode held at a constant potential of 200 mV.

Colorimetric detection was developed following Le Corre and Tréguer's method (1976). Laboratory colorimetric measurements were made with an Auto-Analyzer Technicon II (AAII, Bran Luebbe). On board colorimetric measurements were made with an Auto-Analyzer (Skalar).

pH measurements were made with a 744 pH meter Metrohm.

2.2. Reagents and solutions

All solutions were prepared in Milli-Q water (Millipore Milli-Q water system) with reagent grade salts. Artificial seawater for standards calibration, silicate and phosphate samples, was prepared at a salinity of 34.7 g.L^{-1} , with 32.13 g of sodium chloride (NaCl), 7.13 g of magnesium-sulfate heptahydrate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$) and 0.17 g of sodium carbonate (NaCO_3), by liter of Milli-Q water.

Working calibration standards were prepared with sodium silicofluoride (Na_2SiF_6 , Merck) and potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 , Merck) (Gordon et al., 1993).

Solutions used for silicate and phosphate voltammetric measurements are sodium molybdate 10 mmol.L^{-1} ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and sulphuric acid (H_2SO_4 , 5 N) to adjust the pH at 1.5.

Reagents used for silicate spectrophotometric determinations are: an acidified ammonium heptamolybdate solution (10 g of ammonium heptamolybdate, 40 mL of sulphuric acid, H₂SO₄ 5 N in 1000 mL of Milli-Q water); an oxalic solution (7 g of oxalic acid and 50 mL H₂SO₄ in 1000 mL of Milli-Q water and 1 mL of Aerosol 22(Sigma)), an ascorbic solution (17.8 g of L-ascorbic acid and 25 mL of acetone in 1000 mL of Milli-Q water and 1 mL of Aerosol 22).

Spectrophotometric measurements baseline was made with artificial seawater. Standards solutions used on board were tested back in the laboratory with commercial standards (OSIL, 1000 µM) and no difference was observed.

2.3. Procedure

Electrochemical measurements with the addition of reagents were made in 100 mL of artificial seawater with sodium molybdate at 10 mmol.L⁻¹ and the pH adjusted to 1.5. Measurements were made after at least 6 minutes at 25 °C. For chronoamperometric measurements a rotating disk electrode (1000 rpm) was used.

For the semi-autonomous method, molybdate was produced by molybdenum anodic oxidation. The molybdenum electrode (Good Fellow Metals, purity: 99.9 %) has an area of 1.2 cm². The oxidation was performed at a constant electrolysis current (50 mA) during 420 seconds, in a 5 mL cell. pH was adjusted to 1.5 by sulphuric acid H₂SO₄ 5 N addition.

For the reagentless method, a 6 mL cell divided in two by a porous polyethylene membrane was used. Molybdenum, reference and sensing electrodes were in the anodic compartment while the counter electrode was in the cathodic compartment. Molybdate was produced by molybdenum anodic oxidation performed at a constant electrolysis current (50 mA) during 360 seconds.

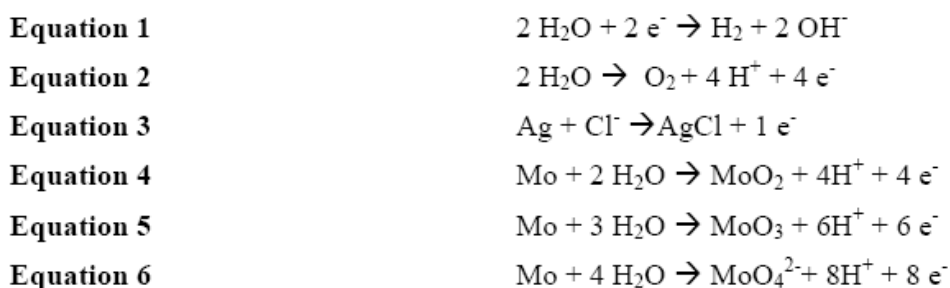
2.4. Seawater collection

The collection of seawater samples were made during the ANT XXIII/3 cruise aboard the R/V Polarstern during the austral summer 2006 from January 14th to February 8th between Punta Arenas (Chile) and the Antarctic Peninsula [28].

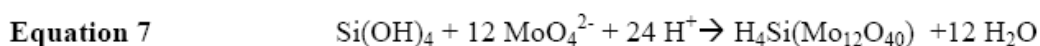
3. Results and discussion

3.1. Preliminary studies

As electronic exchanges are extremely dependent on the nature of the electrode material, we first evaluated the electroactivity regions of various materials in seawater. So we made voltammograms in seawater (at 34.7 g.L⁻¹ and pH 8.2) on gold, silver, platinum, glassy carbon, tungsten, and molybdenum. These regions, represented on Figure 1, are limited by the water reduction (Equation 1), the water oxidation (Equation 2) or the oxidation of the metal for silver (Equation 3) and molybdenum (Equation 4 to Equation 6).



Silicate are non electroactive species thus the voltammetric determination of this ion involves the treatment of the sample with an acidic molybdate solution to form a Keggin anion, Si(Mo₁₂O₄₀)⁴⁻ (Equation 7).



This complex shows two reduction waves on glassy carbon (Figure 2), platinum and gold. The voltammograms for the solution containing the molybdosilicate complex show the two well form reduction peaks at about 350 mV and 240 mV and the two well formed oxidation peaks at 400 mV and 290 mV (vs Ag/AgCl). The linear response of the four peak intensities versus silicate concentration is also represented between 0.3 and 145 μmol.L⁻¹. Silver is unusable because of its reaction with chloride in seawater. Moreover it has been reported that the Keggin anion passivates the Ag surface towards solution redox events [26]. For commodity reasons all our experiments were made on glassy carbon electrode but they could have been made on platinum or gold materials.

The complex is totally formed after 6 minutes. The very slow scan rate voltammogram (5 mV/s) with glassy carbon rotating disk electrode (1000 rpm) on Figure 3a presents two reduction waves with half-wave potentials ($I = I_{lim}/2$) at 335 mV for the first reduction and 246 mV for the second reduction.

This stationary state voltammogram shows that the first reaction involves two electrons and the second reaction involves three electrons, in agreement with previous studies [29]. Thus the first reduction is the reduction of molybdenum (VI) in molybdenum (IV) and the second reaction is the reduction of molybdenum (IV) in molybdenum (I). Moreover the forward scan is similar to the backward scan meaning that there is no sign of anodic current and thus the products formed are dissolved products and the surface of the electrode is not modified.

This system obeys the irreversible system law and we can deduce from Equation 8 the two cathodic transfer coefficients (α) to characterize the reaction rate [30].

Equation 8:
$$E = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{I_0}{I_{lim}} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{I_{lim} - I}{I}$$

with: R = the gas constant ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T = the absolute temperature (Kelvin), F = the Faraday constant, α = the transfer coefficient, I_0 = the exchange current, and I_{lim} = the limiting current.

Figure 3b allows the determination of α which is equal for reduction 1 to 0.5 and for reduction 2 to 0.8.

As the complexation is strongly dependant of the temperature we tried to quantify its influence with the determination of the kinetics of molybdosilicate complexation (from 1.4 to 24.8 °C) by measuring the intensity current of the first reduction peak as a function of time (Figure 4a). We thus determined the rate constant k as a function of temperature (Figure 4b). By means of the Arrhenius equation (Equation 9), the slope of the plot represented in Figure 4c gives a value of the activation energy (divided by the gas constant) of the complexation at pH 1.5 of about $54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This value will be extremely useful to follow the temperature effect in a future silicate sensor.

Equation 9 :
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

with k = the rate constant, A = the pre exponential factor and E_A = the activation energy (J.mol^{-1}).

The response of molybdate on glassy carbon electrode is shown on Figure 5 by consecutive linear sweep voltammograms at 50 mV/s. The first peak at about -200 mV appears to be due to the oxygen reduction. The molybdate reduction is characterized by the second peak at -410 mV. It increases with the number of scan if the electrode isn't polished, while after polishing the voltammogram recovers its first appearance. This means that the reduction of molybdate on the electrode gives an insoluble product and deteriorates the surface electrode.

3.2. Chrono-amperometric response

The working electrode held at a potential of 200 mV to avoid its deterioration presents a linear response with silicate concentration (molybdate concentration of 10 mmol.L^{-1} at pH 1.5). This response is presented in Figure 6 with the working glassy carbon rotating disk electrode at 1000 rpm.

Previous studies have dealt with phosphate interferences and have suggested a method based on their differences of kinetics [25; 28]. The molybdophosphate has a very fast response while molybdosilicate is longer to be formed.

This method presents the advantage to be very fast and very easy to handle.

3.3. Molybdenum oxidation

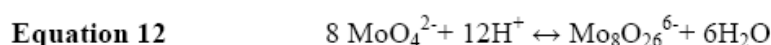
As the aim of this study was to develop an autonomous method we investigated the different ways to produce the silicomolybdic complex without reagent. So we have first studied the molybdenum oxidation in different aqueous solutions (H_2SO_4 0.5 mol.L^{-1} , NaOH 0.5 mol.L^{-1} , H_2SO_4 0.5 mol.L^{-1} + NaCl 30 g.L^{-1} and artificial seawater). The intensity curves are shown in Figure 7a. The anodic branches of the Tafel plots (Figure 7b) can be described by Equation 10:

Equation 10 :
$$\ln j = \ln j_0 + \alpha n F R^{-1} T^{-1} \eta$$

with j = the current density (A.cm^{-2}), j_0 = the exchange current density (A.cm^{-2}), α = the anodic transfer coefficient, η = the overpotential (V), F = the Faraday constant (C), n = the number of electrons and R = the molar gas constant ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

The electrochemical oxidation of molybdenum wire has been studied in alkaline and acidic media by Hull [31]. In both media the mechanism of the anodic dissolution proceeds through the formation of Mo(III) at low overvoltages and Mo(V) at higher values.

Impedance measurements of the anodic behaviour of Mo in alkaline media has been performed by Armstrong et al. [32] and showed that each new type of film had a valence state between III and VI. Bojinov et al. [33; 34] then investigated transpassivity of molybdenum in H₂SO₄ solution. The polarization curves of molybdenum in H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹ can be divided in three regions: the first Tafel region where the logarithm of the current varies linearly with potential E; the transition region where a pronounced curvature is observed in the log i-E curves and the second Tafel region (above 0 V) where the current increases slowly with potential [33]. The Tafel plot slope is 20.5 and the exchange current density is 10^{-9.3} A.cm⁻². It is assumed that, at open circuit, the Mo is almost completely covered with a Mo(III) species (either a chemisorbed layer or a thin oxide-hydroxide film) which is oxidized to Mo(IV). At small positive overpotentials there is a continuous increase in the formal coverage of Mo(IV). At potentials of -0.2 V and above, further oxidation of Mo(IV) to Mo(V) begins. At potentials close to -0.1 V, the coverage of Mo(V) reaches a maximum to form Mo (VI) in solution [33-35]. Molybdate in aqueous acidic solution is in equilibrium with hepta-molybdate and octa-molybdate according to Equation 11 Equation 12. It was found that the dominant species was MoO₄²⁻ in the pH range 7-12 and the protonated species were Mo₇O₂₄⁶⁻ and Mo₈O₂₆⁴⁻ in the pH range 3-5 and below pH 2, respectively [36-38].



In alkaline media the anodic waves correspond to the formation of molybdenum (III), (IV) and (VI), oxide or hydroxide species. The Tafel plot slope is 1.7 and the exchange current density is 10^{-2.3} A.cm⁻². In artificial seawater we determined the Tafel plot slope at 8.1 and the exchange current density at 10^{-4.9} A.cm⁻². It is of the same order than those obtained for molybdenum oxidation in several media [37; 39]. Using Equation 10 we determine the factor $\alpha.n$, equal to 0.63. According to our suspicions, molybdenum oxidation in acidic media and sodium chloride 30 g.L⁻¹ is very similar to molybdenum oxidation in artificial seawater.

A semi-autonomous method for silicate detection has been developed based on the electrochemical anodic oxidation of molybdenum, the complexation of the oxidation product

with silicate and the detection of the complex by cyclic voltammetry. Molybdate is produced in a small electrochemical cell with the addition of sulphuric acid to pH 1.5. The quantity of molybdate formed is then controlled by a constant current intensity of 50 mA imposed to the molybdenum electrode. The theoretical charge necessary to form molybdate in large excess is given by the Faraday law (Equation 13). Different oxidation times were used measuring the kinetics of the reaction and the molybdenum oxidation of 420 seconds corresponding to a concentration of 7.3 mM presented a higher limiting current (2.5 μ A).

Equation 13 :
$$Q = n F.V.C = I.t$$

with Q = the electricity quantity (Coulombs), V = the volume (cm^3), C = the molybdate concentration (mol.cm^{-3}), I = the intensity (A) and t = the time (s).

This method was tested and compared with the classical colorimetric one on real marine samples during the ANT XXIII/3 cruise across Drake Passage (January-February 2006). The detection limit is 1 μ M and the deviation between both methods is less than 3% for concentrations higher than 10 μ M [28]. One typical vertical profile (depth versus silicate concentration) obtained in Drake Passage, demonstrates that our electrochemical method is in good agreement with the spectrophotometric flux analysis conventionally used for seawater silicate analysis (Figure 8).

3.4. Reagentless method

At this step of the method development we had to adjust the pH at about 1.5. As the matter of fact, the molybdenum oxidation liberates protons in the reaction cell (Equation 6) that are reduced at the cathode. We thus separated the anode from the cathode by a polyethylene diaphragm to avoid the protons reduction at the cathode. The pH obtained in the anode cell (1.5) after 360 seconds of oxidation was close to the theoretical pH (1.1) calculated using Equation 6 and Equation 13 while in the cathode cell it was of about 10.6. The molybdosilicate complexation after a molybdenum oxidation of 360 seconds is completely formed after 15 minutes at 19 °C. Reproducibility tests were performed showing precision of 2.6% for a concentration of 100 μ M. Figure 9 shows the evolution of the molybdate peaks in the reaction cell as a function of the molybdenum time oxidation and pH. In the negative currents, the first peak is due to the oxygen reduction (at about -100 mV) while the second is

the molybdate reduction, (-500mV) according to previous studies [36]. The increase of the peak intensity is clearly due only to the increase of the molybdate concentration.

Conclusions

After having briefly studied the molybdenum oxidation in several aqueous solutions, we used this oxidation to form a semi-autonomous method for silicate detection using voltammetry. This new method was tested on real samples during the Drake ANTIII/3 cruise and compared with the classical spectrophotometric flux analysis. It demonstrated that our electrochemical method is in good agreement with the method conventionally used for environmental water silicate analysis. In this work, we have also presented a new method completely reagentless method using the molybdates and protons produced during molybdenum oxidation. This latter method should be very useful for developing a new reagentless sensor suitable for measurements in several environments where the use of reagent such as sulphuric acid is dangerous or impossible. Electrochemistry will provide a small sensor suitable for long term *in situ* deployments (on oceanic biogeochemical observatories or in process imposing no human intervention for instance).

Acknowledgments

We are grateful to Hélène Durliat from the Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503, University Paul Sabatier) for her very useful contribution. We thank the officers, scientists and crew of Drake ANT XXIII/3 cruise aboard R/V FS Polarstern for their invaluable assistance in the collection of data set and particularly Christine Provost the cruise Principal Investigator. M. L. was supported by a PhD grant from CNRS and IFREMER.

References

- [1] A. Aminot, R. Kérouel, Hydrologie des systèmes marins, paramètres et analyses. Ifremer (Eds.), 2004, pp. 336.
- [2] V.W. Truesdale, C.J. Smith, *Analyst*, 101 (1976) 19.
- [3] R. Vuillemin, D. Thouron, G. Gallou, L. Pares, B. Brient, A. Dubreule, V. Garçon, *Sea Technology*, 40 (1999) 75.
- [4] D. Thouron, R. Vuillemin, X. Philippon, A. Lourenco, C. Provost, A. Cruzado, V. Garçon, *Analytical Chemistry*, 75 (2003) 2601.
- [5] T. Gamo, H. Sakai, E. Nakayama, K. Ishida, H. Kimoto, *Analytical Sciences*, 10 (1994) 843.
- [6] K.S. Johnson, C.L. Beehler, C.M. Sakamoto-Arnold, *Analytica Chimica Acta*, 179 (1986a) 245.
- [7] C. Neal, M. Neal, H. Wickham, *The Science of The Total Environment*, 251-252 (2000) 511.
- [8] B.M. Stewart, P.A.W. Elliott, *Water Research*, 30 (1996) 869.
- [9] A. Youssef El-Sayed, Y.Z. Hussein, M.A. Mohammed, *Analyst*, 126 (2001) 1810.
- [10] M. Ikedo, M. Mori, K. Kazumasa, W. Hu, K. Tanaka, *Analytical Sciences*, 22 (2006) 117.
- [11] M. Yaqoob, A. Nabi, P.J. Worsfold, *Analytica Chimica Acta*, 519 (2004) 137.
- [12] A.V. Medvetskii, T.I. Tikhomirova, A.D. Smolenkov, E.N. Shapovalova, O.A. Shpigun, *Journal of Analytical Chemistry*, 62 (2007) 213.
- [13] K. Abe, Y. Watanabe, *Journal of Oceanography*, 48 (1992) 283.
- [14] H. Li, F. Chen, *Journal of Chromatography A*, 874 (2000) 143.
- [15] A. Hioki, J. Lam, J. McLaren, *Analytical Chemistry*, 69 (1997) 21.
- [16] G.W. Luther, T.F. Rozan, M. Taillefert, D.B. Nuzzio, C. Di Meo, T.M. Shank, R.A. Lutz, S.C. Cary, *Nature*, 410 (2001) 813.
- [17] M. Tercier-Waerber, F. Confalonieri, G. Riccardi, A. Sina, S. Noel, J. Buffle, F. Graziottin, *Marine Chemistry*, 97 (2005) 216.
- [18] W. Er-Kang, W. Meng-Xia, *Analytica Chimica Acta*, 144 (1982) 147.
- [19] A.G. Fogg, N.K. Bsebsu, B.J. Birch, *Talanta*, 28 (1981) 473.
- [20] K. Matsunaga, I. Kudo, M. Yanada, K. Hasebe, *Analytica Chimica Acta*, 185 (1986) 355.
- [21] S.M. Harden, W.K. Nonidez, *Analytical Chemistry*, 56 (1984) 2218.
- [22] J.C. Quintana, L. Idrissi, G. Palleschi, P. Albertano, A. Amine, M. El Rhazi, D. Moscone, *Talanta*, 63 (2004) 567.
- [23] S. Cosnier, C. Gondran, J. Watelet, W. De Giovanni, R. Furriel, F. Leone, *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 3952.
- [24] N.G. Carpenter, A.W.E. Hodgson, D. Pletcher, *Electroanalysis*, 9 (1997) 1311.

- [25] A.W.E. Hodgson, D. Pletcher, *Electroanalysis*, 10 (1998) 321.
- [26] L. Lee, A.A. Gewirth, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 522 (2002) 11.
- [27] P. Sharma, K. Gehlot, S. Songara, *Reviews In Analytical Chemistry*, 25 (2006) 140.
- [28] M. Lacombe, V. Garçon, M. Comtat, L. Oriol, J. Sudre, D. Thouron, N. LeBris, C. Provost, *Marine Chemistry*, in press, DOI:10.1016/j.marchem.2007.05.002 (2007) 1.
- [29] N.G. Carpenter, A.W.E. Hodgson, D. Pletcher, *Electroanalysis*, 9 (1997) 1311.
- [30] A.J. Bard, Faulkner, L R., *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. Wiley J. and Sons (Eds.), 2001, pp. 833.
- [31] M.N. Hull, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 38 (1972) 143.
- [32] R. Armstrong, M. Bell, A.A. Metcalfe, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 84 (1977) 61.
- [33] M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 381 (1995) 123.
- [34] M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1173.
- [35] M. Itagaki, T. Suzuki, K. Watanabe, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 1081.
- [36] C.V. Krishnan, M. Garnett, B. Hsiao, B. Chu, *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 29.
- [37] K. Wang, L. Ying-Sing, P. He, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 2459.
- [38] J.J. Cruywagen, J.B.B. Heyns, *Inorganic Chemistry*, 26 (1987) 2569.
- [39] L. De Rosa, C.R. Tomachuk, J. Springer, D.B. Mitton, S. Saiello, F. Bellucci, *Materials and Corrosion*, 55 (2004) 602.

Figure caption

Figure 1: Electroactivity domain of molybdenum, tungsten, nickel, platinum, silver gold and glassy carbon electrodes in seawater (pH 8.2).

Figure 2: (a) Voltammograms with $\text{Si(OH)}_4 = 10 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (grey line) and $120 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (black line); scan rate = 200 mV/s with vitreous carbon working electrode and Ag/AgCl reference electrode. (b) Calibrations for concentrations from $0.3 \mu\text{mol.L}^{-1}$ to $145 \mu\text{mol.L}^{-1}$, obtained by the two oxidation and two reduction peaks.

Figure 3: (a) Very slow scan rate voltammogram (5mV/s) with glassy carbon rotation disk electrode (1000 rpm) in artificial sea water and $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ of Si(OH)_4 . (b) $\text{Ln} ((I_{\text{lim}} - I)/I) = f(V)$ corresponding plots to calculate the cathodic transfer coefficient.

Figure 4: (a) Kinetics of molybdosilicate complexation at different temperatures (1.4, 4.2, 9.0, 14.6, 19.8 and 24.8 °C) by measuring the intensity current of the first reduction peak as a function of time; (b) $\text{Ln} (I_{\text{lim}}/ (I_{\text{lim}} - I)) = f(\text{time})$ corresponding plots to calculate the rate constant; (c) $\text{Ln} (k) = f(1/T (\text{K}))$ corresponding plot to calculate the activation energy E_A .

Figure 5: Linear sweep voltammograms on glassy carbon electrode at 50 mV/s: first, second and third consecutive voltammograms in seawater + molybdate at 10mmol.L^{-1} and voltammogram in seawater + molybdate at 10mmol.L^{-1} after polishing of the electrode.

Figure 6: (a) Chronoamperometric measurements at a glassy carbon rotating disk electrode for different silicate concentrations (10, 30, 56, 90, 122 and $155 \mu\text{mol.L}^{-1}$) and (b) corresponding calibration plot.

Figure 7: (a) Molybdenum oxidation in artificial seawater at pH 8.2, sulphuric acid 0.5mol.L^{-1} , sulphuric acid 0.5mol.L^{-1} and sodium chloride 30g.L^{-1} at pH 1.5 and sodium hydroxide 0.5mol.L^{-1} ; (b) corresponding Tafel plots.

Figure 8: Comparison of the semi autonomous voltammetric method in black and spectrophotometric method in grey during Drake ANT XXIII/3 cruise. Silicate concentration vertical profile obtained at station DRA 035. Horizontal error bars (black) represent the corresponding precisions.

Figure 9: Monitoring of pH and molybdenum oxidation versus time during the reagentless method: voltammograms obtained in the reaction cell (near the anode) at 200 mV/s on glassy carbon electrode at several time intervals of Mo oxidation.

Figure 1

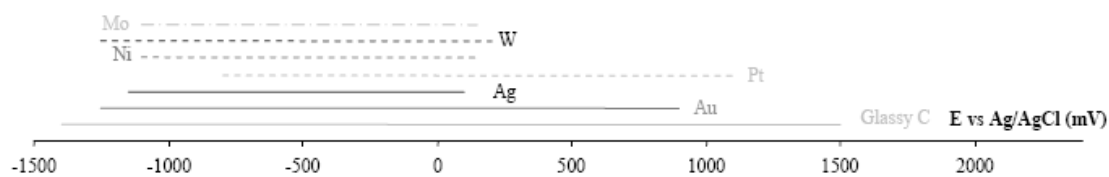


Figure 2

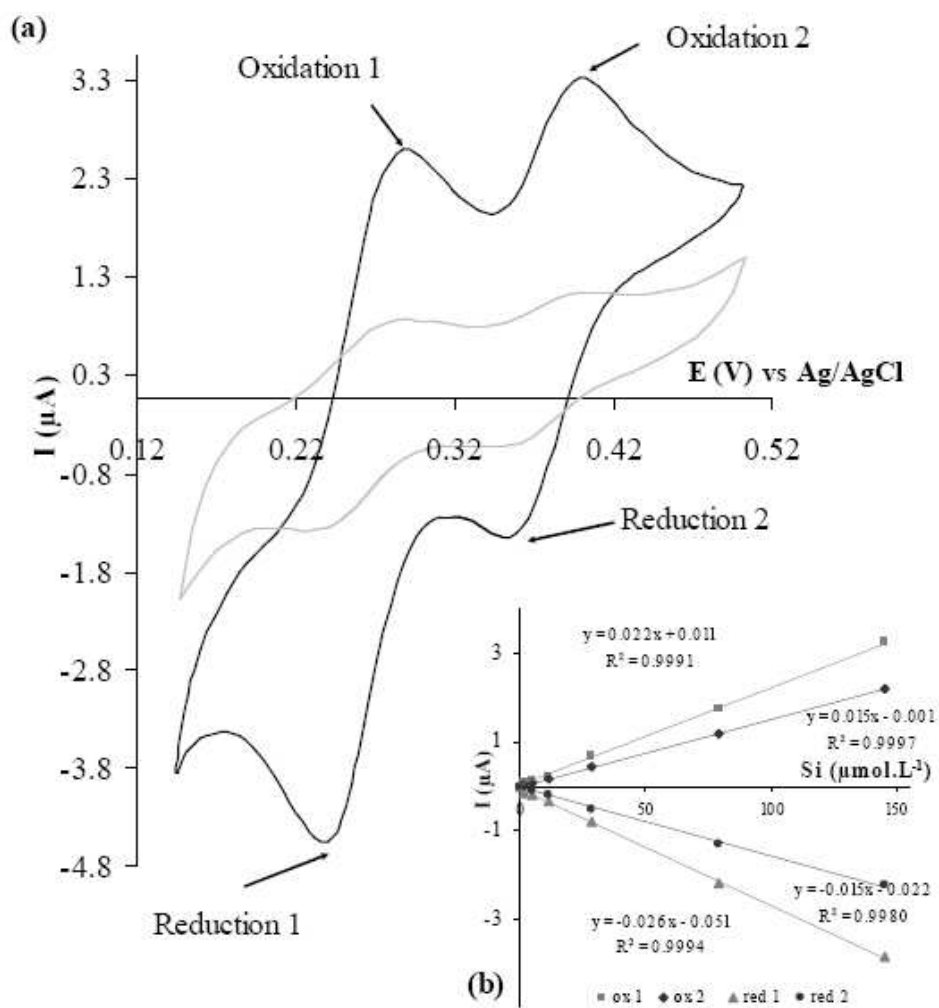


Figure 3

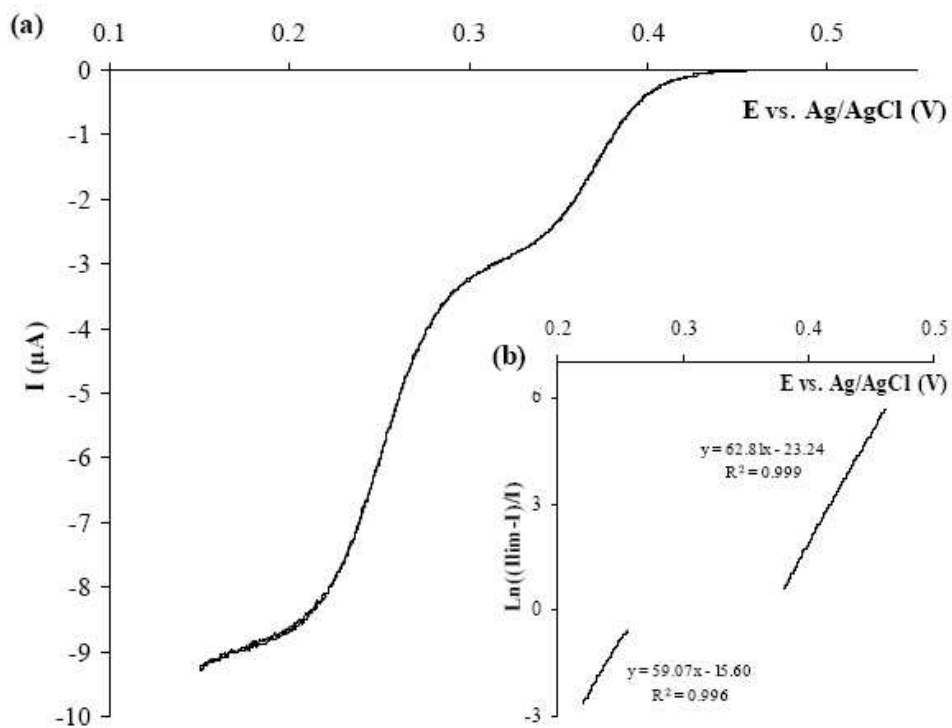


Figure 4

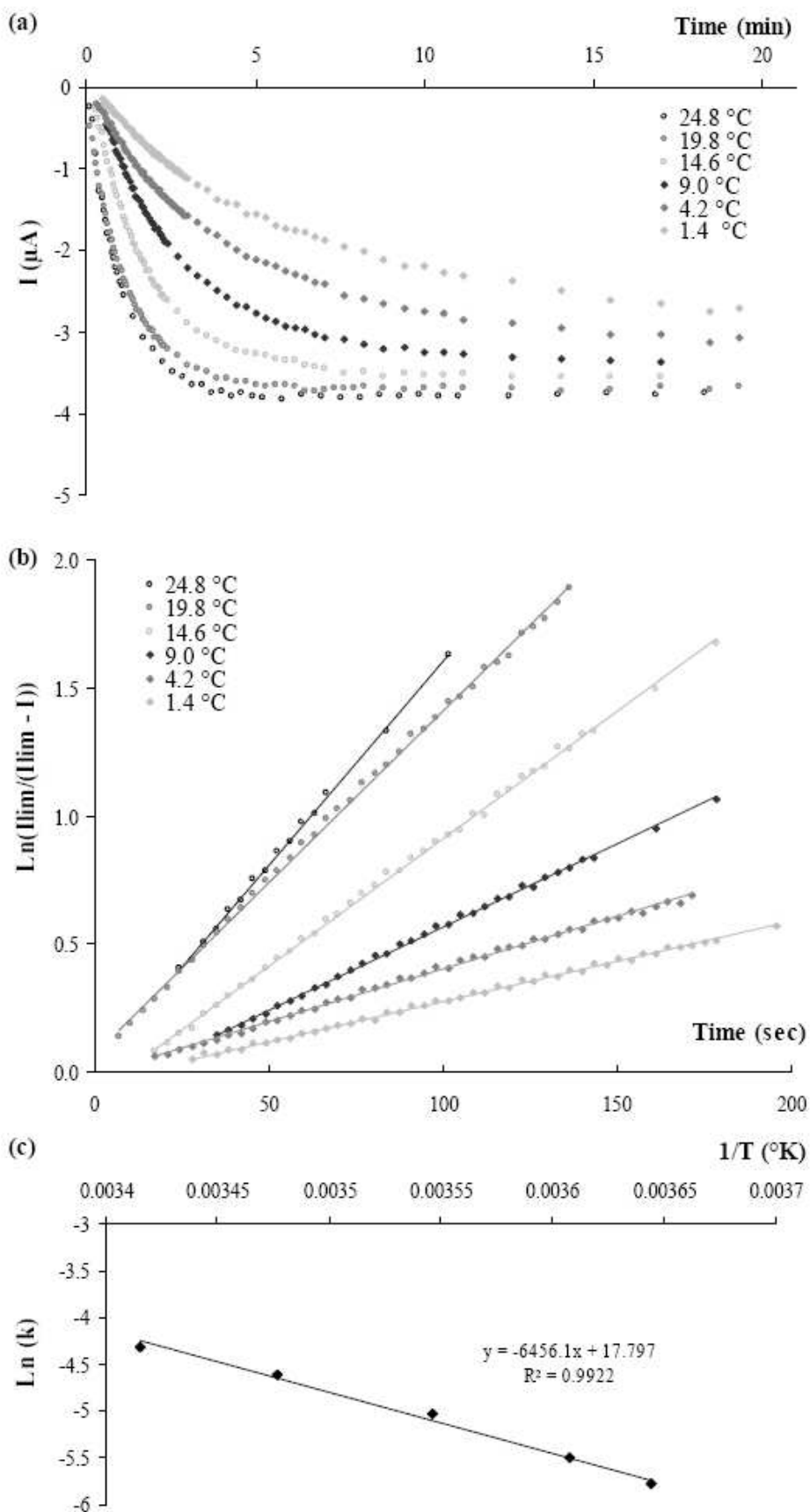


Figure 5

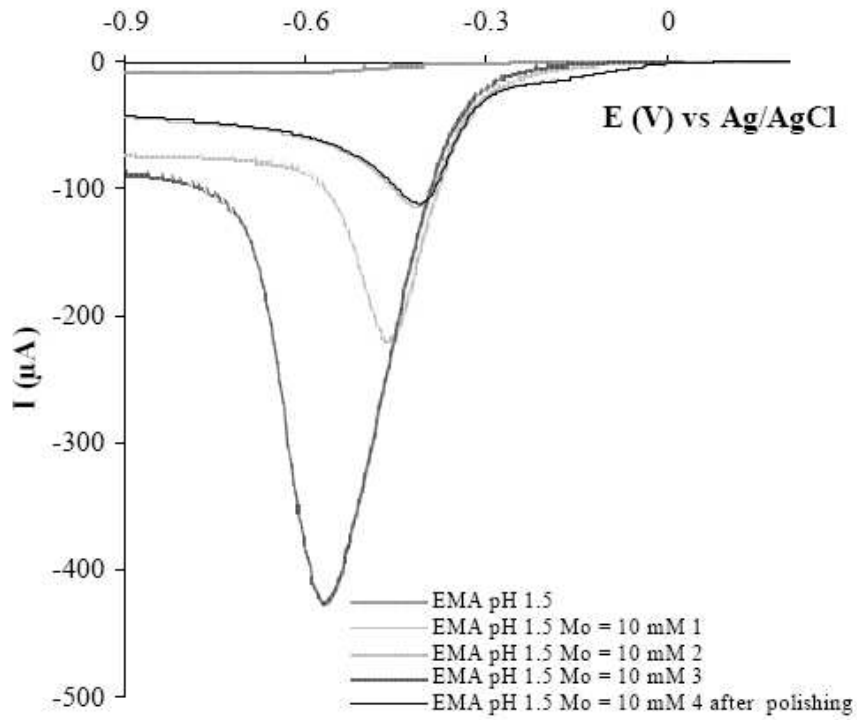


Figure 6

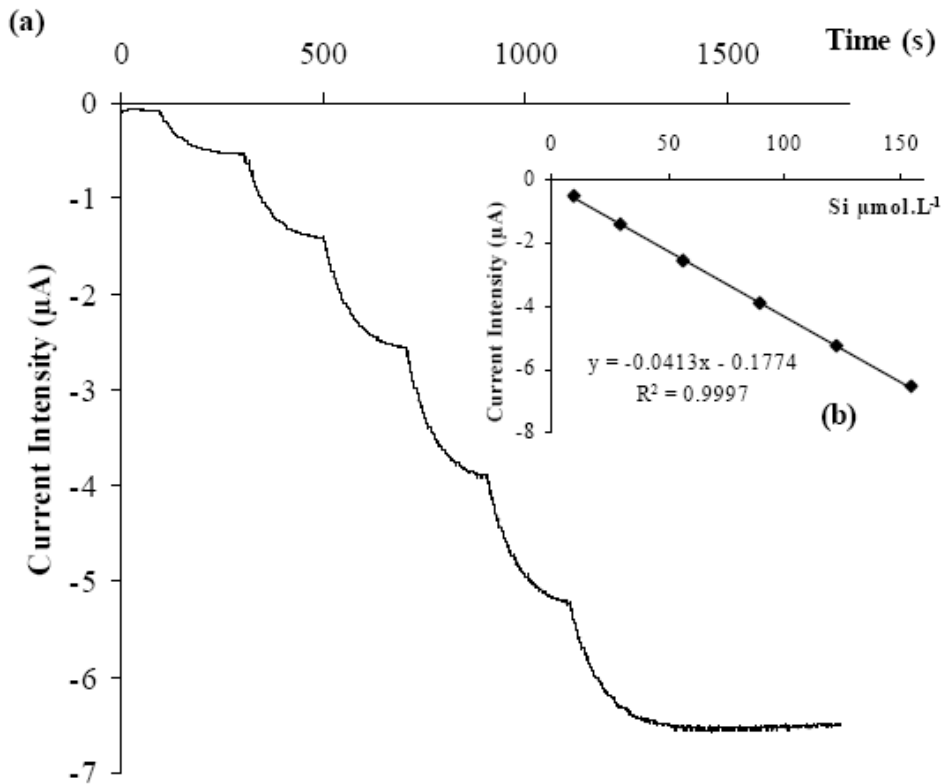


Figure 7

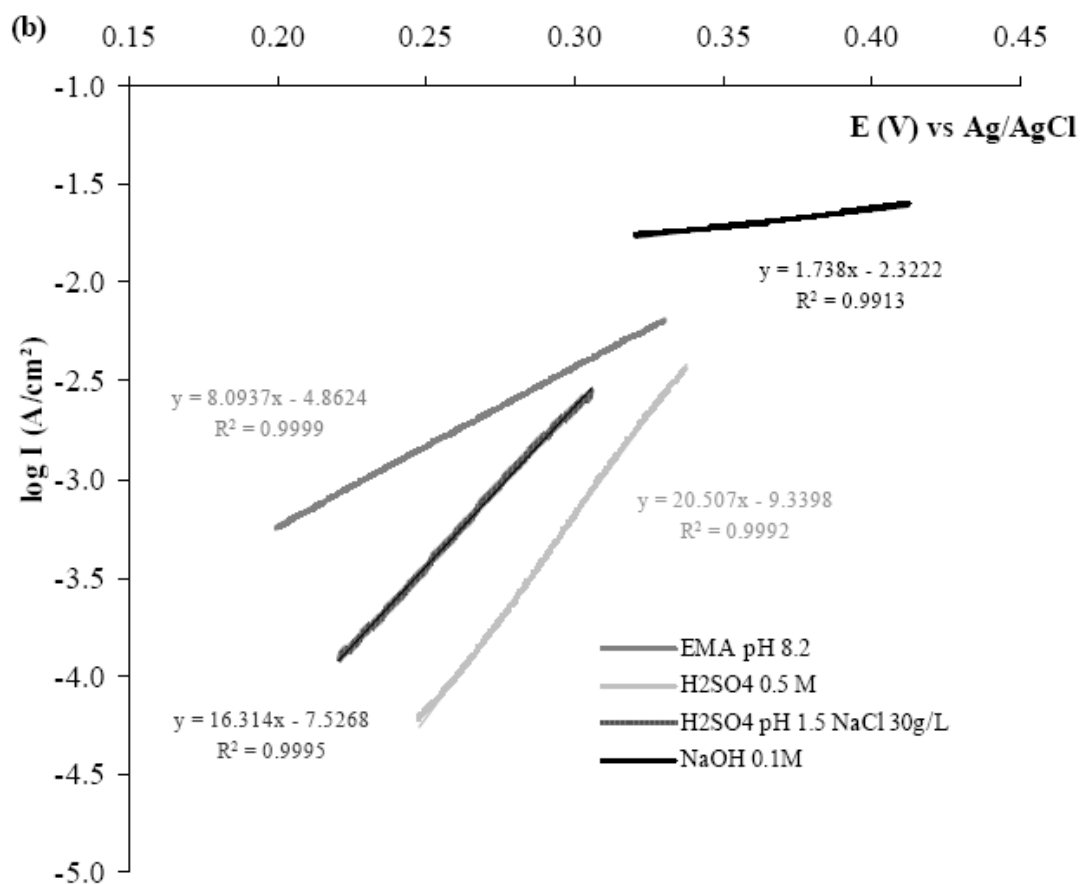
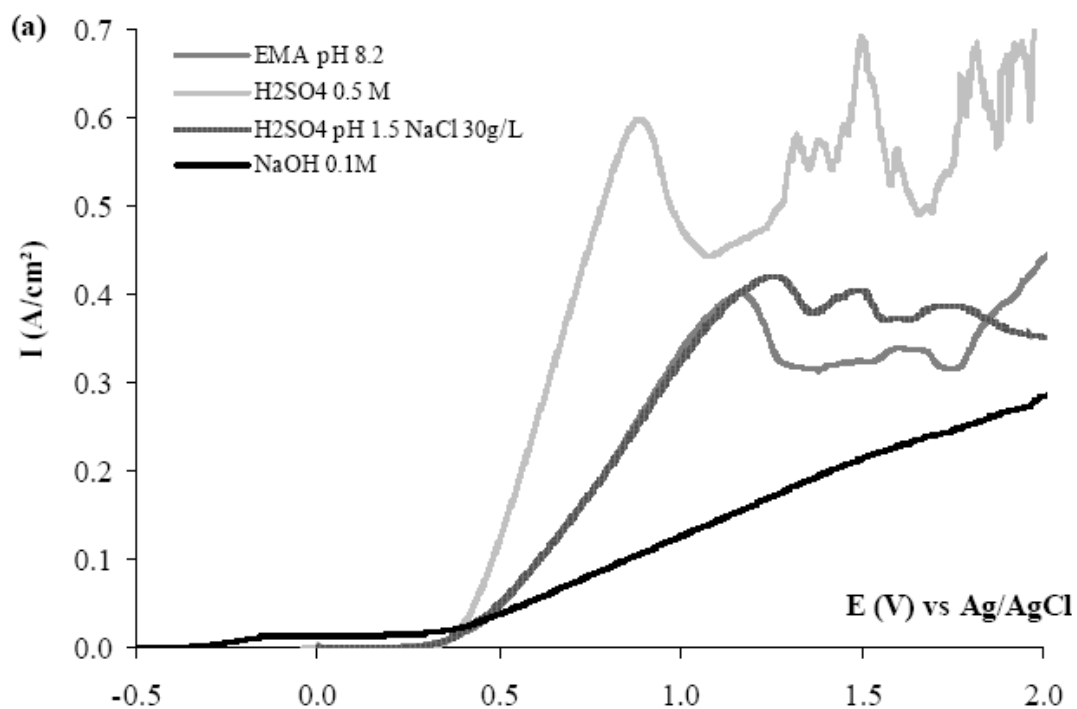


Figure 8

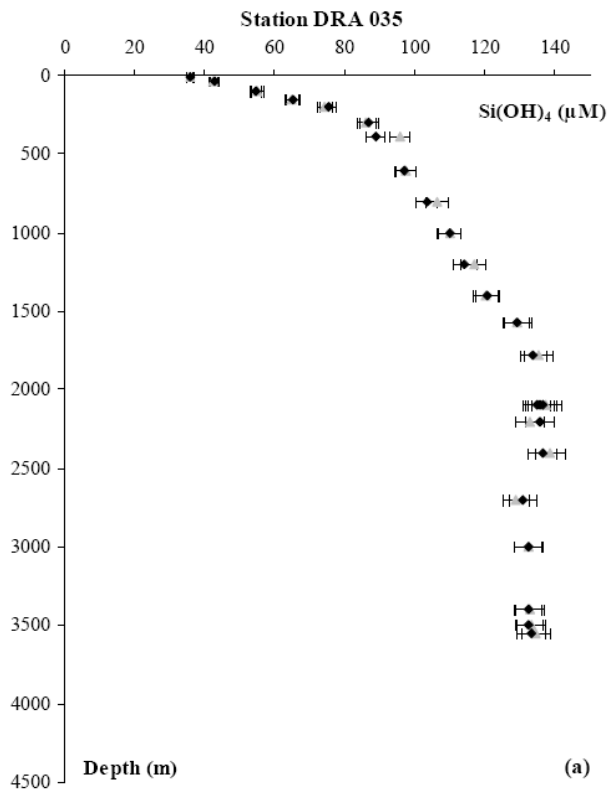
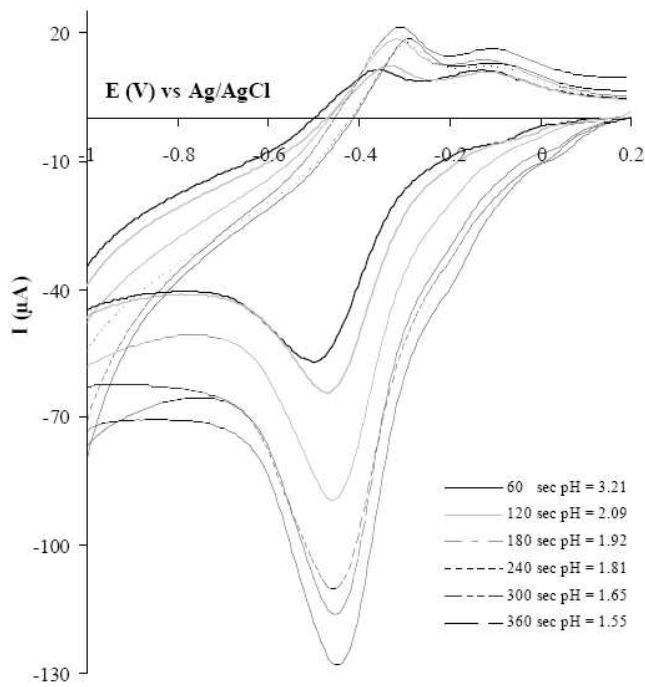


Figure 9



Références

Aharon P., Fu B., 2003. Sulfur and oxygen isotopes of coeval sulfate-sulfide in pore fluids of cold seep sediments with sharp redox gradients. *Chemical Geology*. 195, 201-218.

Al-Farawati R., Van den Berg C.M.G., 1997. The determination of sulfide in seawater by flow-analysis with voltammetric detection. *Marine Chemistry*. 57, 277-286.

Alain K., Zbinden M., Le Bris N., Lesongeur F., Querellou J., Gaill F., Cambon-Bonavita M., 2004. Early steps in microbial colonization processes at deep-sea hydrothermal vents. *Environmental Microbiology*. 6, 227-241.

Aminot A., Chaussepied M., 1983. Manuel des Analyses chimiques en Milieu Marin. CNEXO (Eds.), Brest . pp 395.

Aminot A., Kérouel R., 2004. Hydrologie des systèmes marins, paramètres et analyses. Ifremer (Eds.), France. pp 336.

Arhan M., Heywood K.J., King B.A., 1999. The deep waters from the Southern Ocean at the entry to the Argentine Basin. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 46, 475-499.

Armstrong R., Bell M., Metcalfe A.A., 1977. The anodic dissolution of molybdenum in alkaline solutions -- electrochemical measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 84, 61-72.

Arvidson R.S., Morse J.W., Joye S.B., 2004. The sulfur biogeochemistry of chemosynthetic cold seep communities, gulf of Mexico, USA. *Marine Chemistry*. 87, 97-119.

Bard A.J., Faulkner, L R., 2001. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. Wiley J. and Sons(Eds.), USA. pp 833.

Barry J.P., Kochevar R.E., Baxter C.H., 1997. The Influence of Pore-Water Chemistry and Physiology on the Distribution of Vesicomid Clams at Cold Seeps in Monterey Bay: Implications for Patterns of Chemosynthetic Community Organization. *Limnology and Oceanography*. 42, 318-328.

Beltenev V., Nescheretov A., Shilov V., Shagin A., Stepanova T., Cherkashev G., Batuev B., Samovarov M., Rozhdestvenskaya I., Andreeva I., Fedorov I., Davydov M., Romanova L., Rummyantsev A., Zaharov V., Lunaeva N., Artem'eva O., 2003. New discoveries at 12°58' N, 44°52' W, MAR: Professor Logatchev-22 cruise, initial results. *InnerRidge News*. 12, 13-14.

Bindoff N., Willebrand J., Artale V., Cazenave A., Gregory J., Gulev, Hanawa, K, Le Quéré C., Levitus S., Nojiri Y., Shum C., Talley L., Unnikrishnan, A., 2007. Observations: Oceanic Climate Change and Sea Level.. In *Climate change 2007: the physical science basis. contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Solomon, S.,

Références

D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller(Eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. pp 385-432.

Boetius A., Ravenschlag K., Schubert C.J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jorgensen B.B., Witte U., Pfannkuche O., 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*. 407, 623-626.

Boetius A., Suess E., 2004. Hydrate Ridge: a natural laboratory for the study of microbial life fueled by methane from near-surface gas hydrates. *Chemical Geology*. 205, 291-310.

Bojinov M., Betova I., Raicheff R., 1995. Transpassivity of molybdenum in H₂SO₄ solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 381, 123-131.

Bojinov M., Betova I., Raicheff R., 1996. A model for the transpassivity of molybdenum in acidic sulphate solutions based on ac impedance measurements. *Electrochimica Acta*. 41, 1173-1179.

Borum J., Pedersen O., 2005. The potential role of plant oxygen and sulphide dynamics in die-off events of the tropical seagrass, *Thalassia testudinum*. *Journal of Ecology*. 93, 148-158.

Brandon M.A., Naganobu M., Demer D.A., Chernyshkov P., Trathan P.N., Thorpe S.E., Kameda T., Berezinskiy O.A., Hawker E.J., Grant S., 2004. Physical oceanography in the Scotia Sea during the CCAMLR 2000 survey, austral summer 2000. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 51, 1301-1321.

Brendel P.J., Luther G.W.I., 1995. Development of a Gold Amalgam Voltammetric Microelectrode for the Determination of Dissolved Fe, Mn, O₂, and S(-II) in Porewaters of Marine and Freshwater Sediments. *Environmental Science & Technology*. 29, 751-761.

Broecker W., 1991. The great ocean conveyor. *Oceanography*. 4, 79-89.

Brüchert V., Currie B., Peard K., Lass U., Endler R., Dubecke A., Julies E., Leipe T., Zitzmann S., 2006. Biogeochemical and physical control on shelf anoxia and water column hydrogen sulphide in the Benguel - A coastal upwelling system off Namibia. In *Past and present water column anoxia*. Neretin (Eds.). LN. pp 161-193.

Buffle J., Horvai G., 2000. In situ monitoring of aquatic systems. Chemical analysis and speciation. Willey J. and Sons: Chichester(Eds.), England, 2000. pp 623.

Bukun N., Dobrovolsky A., Levchenko A., Leonova, L., Osadchii E., 2003. Electrochemical processes of H₂S detection in air and solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 7, 122-124.

Carpenter N.G., Hodgson A.W.E., Pletcher D., 1997. Microelectrode procedures for the determination of silicate and phosphate in waters - fundamental studies. *Electroanalysis*. 9, 1311-1317.

Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-Baptiste P., Holm N., 2002. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*. 191, 345-359.

Childress J.J., Fisher C.R., 1992. The biology of hydrothermal vents animals: physiology, biogeochemistry and autotrophic symbiosis. In *Oceanography and marine biology annual review*. Barnes M., Ansell A.D., Gibson R.N.(Eds.). UCL Press, London. pp 337-441.

Childress J.J., Lee R.W., Sanders N.K., Felbeck H., Oros D.R., Toulmond A., Desbruyeres D., Kennicutt, Mahlon C., Brooks J., 1993. Inorganic carbon uptake in hydrothermal vent tubeworms facilitated by high environmental pCO₂. *Nature*. 362, 147-149.

Chisholm S.W., 2000. Oceanography: Stirring times in the Southern Ocean. *Nature*. 407, 685-687.

- Cline J.D.**, 1969. Spectrophotometric Determination of Hydrogen Sulfide in Natural Waters. *Limnology and Oceanography*. 14, 454-458.
- Cordes E.E., Bergquist D.C., Predmore B.L., Jones C., Deines P., Telesnicki G., Fisher C.R.**, 2006. Alternate unstable states: Convergent paths of succession in hydrocarbon-seep tubeworm-associated communities. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 339, 159-176.
- Cosnier S., Gondran C., Watelet J., De Giovanni W., Furriel R., Leone F.**, 1998. A Bienzyme Electrode (Alkaline Phosphatase-Polyphenol Oxidase) for the Amperometric Determination of Phosphate. *Analytical Chemistry*. 70, 3952-3956.
- Cowen J.P., Glazer B., Rappe M., Kening F., Fisher A., Copson D., Harris D., Jolly J., Nuzzio D.**, 2005. Improved access to aging ocean basement biosphere for microbial geochemical studies. *American geophysical union, fall meeting*. 2005AGUFM.T33A0524C.
- Cruywagen J.J., Heyns J.B.B.**, 1987. Equilibria and UV spectra of mono- and polynuclear molybdenum(VI) species. *Inorganic Chemistry*. 26, 2569-2572.
- Daly K., Byrne R., Dickson A., Gallager S., Perry M., Tivey M.**, 2004. Chemical and biological sensors for time-series research: Current status and new directions. *Marine Technology Society Journal*. 38, 143.
- De Beer D., Sauter E., Niemann H., Kaul N., Foucher J., Witte U., Schlüter M., Boetius A.**, 2006. In situ fluxes and zonation of microbial activity in surface sediments of the Håkon Mosby Mud Volcano. *Limnology and Oceanography*. 51, 1315-1331.
- De Marco R., Catrall R.W., Liesegang J., Nyberg G.L., Hamilton I.C.**, 1990. Surface studies of the silver sulfide ion selective electrode membrane. *Analytical Chemistry*. 62, 2339-2346.
- De Rosa L., Tomachuk C.R., Springer J., Mitton D.B., Saiello S., Bellucci F.**, 2004. The wet corrosion of molybdenum thin film -. Part I: Behavior at 25°C. *Materials and Corrosion*. 55, 602-609.
- DeMaster D.J.**, 2002. The accumulation and cycling of biogenic silica in the Southern Ocean: revisiting the marine silica budget. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 49, 3155-3167.
- Denman K., Brasseur G., Chidthaisong A., Ciais P., Cox P., Dickinson R., Hauglustaine D., Heinze C., Holland E., Jacob D., Lohmann U., Ramachandran S., da Silva Dias P., Wofsy S., Zhang X.**, 2007. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry.. In *Climate change 2007: the physical science basis. contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller(Eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. pp 499-588.
- Desbruyères D., Biscoito M., Caprais J.-., Colaco A., Comtet T., Crassous P., Fouquet Y., Khripounoff A., Le Bris N., Olu K., Riso R., Sarradin P.-., Segonzac M., Vangriesheim A.**, 2001. Variations in deep-sea hydrothermal vent communities on the Mid-Atlantic Ridge near the Azores plateau. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 48, 1325-1346.
- Dickey T.D.**, 2001. The role of new technology in advancing ocean biogeochemical research. *Oceanography*. 14, 108-120.
- Ding K., Seyfried W.E., Tivey M.K., Bradley A.M.**, 2001. In situ measurement of dissolved H₂ and H₂S in high-temperature hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour Field, Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*. 186, 417-425.
- Durso E.M., Coulet P.R.**, 1993. Effect of enzyme ratio and enzyme loading on the performance of a bienzymatic electrochemical phosphate biosensor. *Analytica Chimica Acta*. 281, 535-542.

- Eckert W.**, 1993. Microbially-Related Redox Changes in a Subtropical Lake. 2. Simulation of Metalimnetic Conditions in a Chemostat. *Biogeochemistry*. 21, 21-38.
- Embley R.W., Lupton J.E., Massoth G., Urabe T., Tunnicliffe V., Butterfield D.A., Shibata T., Okano O., Kinoshita M., Fujioka K.**, 1998. Geological, chemical, and biological evidence for recent volcanism at 17.5°S: East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*. 163, 131-147.
- Emeis K., Bruchert V., Currie B., Endler R., Ferdelman T., Kiessling A., Leipe T., Noli-Peard K., Struck U., Vogt T.**, 2004. Shallow gas in shelf sediments of the Namibian coastal upwelling ecosystem. *Continental Shelf Research*. 24, 627-642.
- Er-Kang W., Meng-Xia W.**, 1982. Differential pulse voltammetric determination of trace silicon at a glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*. 144, 147-153.
- Fischer E.**, 1883. Bildung von Methylenblau als Reaction auf Schwefelwasserstoff. *Chem. Ber.* . 26, 2234-2236.
- Fisher C., Takai K., Le Bris N.**, 2007. Hydrothermal vent ecosystems. *Oceanography*. 20, 14-23.
- Floch J., Blain S., Birot D., Treguer P.**, 1998. In situ determination of silicic acid in sea water based on FIA and colorimetric dual-wavelength measurements. *Analytica Chimica Acta*. 377, 157-166.
- Gamo T., Sakai H., Nakayama E., Ishida K., Kimoto H.**, 1994. A submersible flow-through Analyzer for in situ colorimetric measurement down to 2000 m depth in the ocean. *Analytical Sciences*. 10, 843-848.
- García M.A., Bladé I., Cruzado A., Velásquez Z., García H., Puigdefàbregas J., Sospedra J.**, 2002. Observed variability of water properties and transports on the World Ocean Circulation Experiment SR1b section across the Antarctic Circumpolar Current. *Journal of Geophysical Research*. 107, 3162-3181.
- Giovanelli D., Lawrence N.S., Jiang L., Jones T.G.J., Compton R.G.**, 2003. Electrochemical determination of sulphide at nickel electrodes in alkaline media: a new electrochemical sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 88, 320-328.
- Glazer B.T., Cary C.S., Hohmann L., Luther G. W. III**, 2002. In situ speciation using Au/Hg microelectrodes as an aid to microbial characterisation of an intertidal salt marsh microbial mat. In *Environmental electrochemistry: analyses of trace element biogeochemistry*. Taillfert M., Rozan.(Eds.) ACS Symposium Series 811. pp 283-304.
- Glazer B.T., Luther III G.W., Kononov S.K., Friederich G.E., Nuzzio D.B., Trouwborst R.E., Tebo B.M., Clement B., Murray K., Romanov A.S.**, 2006a. Documenting the suboxic zone of the Black Sea via high-resolution real-time redox profiling. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 53, 1740-1755.
- Glazer B.T., Luther III G.W., Kononov S.K., Friederich G.E., Trouwborst R.E., Romanov A.S.**, 2006b. Spatial and temporal variability of the Black Sea suboxic zone. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 53, 1756-1768.
- Glud R.N., Klimant I., Holst G., Kohls O., Meyer V., Kuhl M., Gundersen J.K.**, 1999. Adaptation, test and in situ measurements with O₂ microopt(ro)des on benthic landers. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 46, 171-183.
- Gordon L.I., Jennings J.C., Ross A.A., Krest J.M.**, 1993. WOCE, Method Manual. *W.H.P. Office Report*, 68-91.
- Grunwald M., Dellwig O., Liebezeit G., Schnetger B., Reuter R., Brumsack H.**, 2007. A novel time-series station in the Wadden Sea (NW Germany): First results on continuous nutrient and methane measurements. *Marine Chemistry*. In Press, Corrected Proof.

- Gundersen J.K., Jorgensen B.B., Larsen E., Jannasch H.W.**, 1992. Mats of giant sulphur bacteria on deep-sea sediments due to fluctuating hydrothermal flow. *Nature*. 360, 454-456.
- Harden S.M., Nonidez W.K.**, 1984. Determination of orthophosphate by flow injection analysis with amperometric detection. *Analytical Chemistry*. 56, 2218-2223.
- Hassan S.S.M., Marzouk S.A.M., Sayour H.E.M.**, 2002. Methylene blue potentiometric sensor for selective determination of sulfide ions. *Analytica Chimica Acta*. 466, 47-55.
- Hensen C., Zabel M., Pfeifer K., Schwenk T., Kasten S., Riedinger N., Schulz H.D., Boetius A.**, 2003. Control of sulfate pore-water profiles by sedimentary events and the significance of anaerobic oxidation of methane for the burial of sulfur in marine sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 67, 2631-2647.
- Hodgson A.W.E., Pletcher D.**, 1998. Microelectrode Procedures for the Analysis of Silicate and Phosphate - Towards Practical Procedures. *Electroanalysis*. 10, 321-325.
- Hull M.N.**, 1972. On the anodic dissolution of molybdenum in acidic and alkaline electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 38, 143-157.
- Itagaki M., Suzuki T., Watanabe K.**, 1997. Channel flow double electrode study on anodic dissolution of molybdenum in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*. 42, 1081-1086.
- Jannasch H.**, 1997. Biocatalytic transformations of hydrothermal fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series*. 355, 486.
- Jeroschewski P., Steuckart C., Kuhl M.**, 1996. An Amperometric Microsensor for the Determination of H₂S in Aquatic Environments. *Analytical Chemistry*. 68, 4351-4357.
- Johnson K., Needoba J., Riser S., Showers W.**, 2007. Chemical Sensor Networks for the Aquatic Environment. *Chemical Reviews*. 107, 623-640.
- Johnson K.S.**, 2003. State of the technology in the development and application on nutrient sensors. *Alliance for Coastal Technology*, 1-9
- Johnson K.S., Beehler C.L., Sakamoto-Arnold C.M.**, 1986a. A submersible flow analysis system. *Analytica Chimica Acta*. 179, 245-257.
- Johnson K.S., Beehler C.L., Sakamoto-Arnold C.M., Childress J.J.**, 1986b. In situ measurements of chemical distributions in a deep-sea hydrothermal vent field. *Science*. 231, 1139 - 1141.
- Johnson K.S., Childress J.J., Beehler C.L., Sakamoto C.M.**, 1994. Biogeochemistry of hydrothermal vent mussel communities: the deep-sea analogue to the intertidal zone. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 41, 993-1011.
- Johnson K.S., Childress J.J., Hessler R.R., Sakamoto-Arnold C.M., Beehler C.L.**, 1988. Chemical and biological interactions in the Rose Garden hydrothermal vent field, Galapagos spreading center. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. 35, 1723-1744.
- Johnson K.S., Coletti L.J.**, 2002. In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 49, 1291-1305.
- Joye S.B., Boetius A., Orcutt B.N., Montoya J.P., Schulz H.N., Erickson M.J., Lugo S.K.**, 2004. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. *Chemical Geology*. 205, 219-238.

- Kamyshny A., Goifman A., Gun J., Rizkov D., Lev O.**, 2004. Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solutions at 25 °C: A New Approach for the Study of Polysulfides' Equilibria. *Environmental Science & Technology*. 38, 6633-6644.
- Keeling C.**, 1960. The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in the atmosphere. *Tellus*. 12, 200-203.
- Keeling C., Whorf T.P.**, 2005. Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network. In Trends: A Compendium of Data on Global Change. *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy*. Oak Ridge, USA.
- Kelley D.S., Karson J.A., Blackman D.K., Fruh-Green G.L., Butterfield D.A., Lilley M.D., Olson E.J., Schrenk M.O., Roe K.K., Lebon G.T., Rivizzigno P., the AT3-60 Shipboard Party**, 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N. *Nature*. 412, 145-149.
- Kortzinger A., Schimanski J., Send U., Wallace D.**, 2004. The Ocean Takes a Deep Breath. *Science*. 306, 1337.
- Krishnan C.V., Garnett M., Hsiao B., Chu B.**, 2007. Electrochemical Measurements of Isopolyoxomolybdates: 1. pH dependent Behavior of Sodium Molybdate. *International Journal of Electrochemical Science*. 2, 29-51.
- Kroger S., Law R.J.**, 2005a. Sensing the sea. *Trends in Biotechnology*. 23, 250-256.
- Kroger S., Law R.J.**, 2005b. Biosensors for marine applications: We all need the sea, but does the sea need biosensors?. *Biosensors and Bioelectronics*. 20, 1903-1913.
- Kuhl M., Steuckart C., Eickert G., Jeroschewski P.**, 1998. A H₂S microsensor for profiling biofilms and sediments: application in an acidic lake sediment. *Aquatic Microbial Ecology*. 15, 201-209.
- Kuypers M.M.M., Lavik G., Woebken D., Schmid M., Fuchs B.M., Amann R., Jorgensen B.B., Jetten M.S.M.**, 2005. From The Cover: Massive nitrogen loss from the Benguela upwelling system through anaerobic ammonium oxidation. *PNAS*. 102, 6478-6483.
- Körtzinger A., Schimansk J., Send U.**, 2005. High Quality Oxygen Measurements from Profiling Floats: A Promising New Technique. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*. 22, 302-308.
- Kühl M., Steuckart C.**, 2000. Sensors for in situ analysis of sulfide in aquatic systems. In *In situ monitoring of aquatic systems, chemical analysis and speciation*. Buffle J. Horvai G.(Eds.). Wiley J. and Sons, New York, 2000. pp 121-159 .
- Lacombe M., Garçon V., Comtat M., Oriol L., Sudre J., Thouron D., LeBris N., Provost C.**, 2007a. Silicate determination in sea water: toward a reagentless electrochemical method. *Marine Chemistry*. 106, 489-497.
- Lacombe M., Garçon V., Thouron D., Le Bris N., Comtat M.**, 2007b. A new electrochemical reagentless method for silicate measurement in seawater. *Talanta*. submitted.
- Larqué L., Maamaatuaiahutapu K., Garçon V.**, 1997. The intermediate and deep waters flows in the south Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*. 102, 12425-12440.
- Larsen L., Kjaer T., Revsbech N.**, 1997. A microscale NO₃⁻ biosensor for environmental applications. *Analytical Chemistry*. 69, 3531.
- Lawrence N., Jiang L., Jones T., Compton R.**, 2003. A Thin-Layer Amperometric Sensor for Hydrogen Sulfide: The Use of Microelectrodes To Achieve a Membrane-Independent Response for Clark-Type Sensors. *Analytical Chemistry*. 75, 2499-2503.

- Lawrence N., Thompson M., Prado C., Jiang L., Jones T.G.J., Compton R.**, 2002. Amperometric Detection of Sulfide at a Boron Doped Diamond Electrode: The Electrocatalytic Reaction of Sulfide with Ferricyanide in Aqueous Solution. *Electroanalysis*. 14, 499-504.
- Lawrence N.S., Davis J., Jiang L., Jones T.G.J., Davies S.N., Compton R.G.**, 2001a. Electrochemically Initiated Reactions of Diphenylamines with Sulfide: Application to the Voltammetric Detection of Hydrogen Sulfide. *Electroanalysis*. 13, 143-148.
- Lawrence N.S., Davis J., Jiang L., Jones T.G.J., Davies S.N., Compton R.G.**, 2001b. Electrochemically Initiated 1,4-Nucleophilic Substitutions: A General Strategy for the Analytical Detection of Hydrogen Sulfide. *Electroanalysis*. 13, 432-436.
- Lawrence N.S., Davis J., Marken F., Jiang L., Jones T.G.J., Davies S.N., Compton R.G.**, 2000. Electrochemical detection of sulphide: a novel dual flow cell. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 69, 189-192.
- Lawrence N.S., Deo R.P., Wang J.**, 2004. Electrochemical determination of hydrogen sulfide at carbon nanotube modified electrodes. *Analytica Chimica Acta*. 517, 131-137.
- Lawson C.L., Hanson R.J.**, 1974. Solving Least Squares Problems. Prentice- Hall(Eds.), Englewood Cliffs, New Jersey. pp 340.
- Le Bris N.**, 2007. A biology laboratory on the seafloor. *Oceanography*. 20, 26-29.
- Le Bris N., Gaill F.**, 2007. How does the annalid *Alvinella pompejana* deal with an extreme hydrothermal environment. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. 6, 197-221.
- Le Bris N., Govenar B., Le Gall C., Fisher C.**, 2006. Variability of physico-chemical conditions in 9°50'N EPR diffuse flow vent habitats. *Marine Chemistry*. 98, 167-182.
- Le Bris N., Sarradin P., Caprais J.**, 2003. Contrasted sulphide chemistries in the environment of 13°N EPR vent fauna. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 50, 737-747.
- Le Bris N., Sarradin P., Birot D., Alayse-Danet A.**, 2000. A new chemical analyzer for in situ measurement of nitrate and total sulfide over hydrothermal vent biological communities. *Marine Chemistry*. 72, 1-15.
- Le Bris N., Zbinden M., Gaill F.**, 2005. Processes controlling the physico-chemical micro-environments associated with Pompeii worms. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 52, 1071-1083.
- Le Corre P., Tréguer P.**, 1976. Contribution à l'étude de la matière organique dissoute et des sels nutritifs dans l'eau de mer. Caractéristiques physiques du Golfe de Gascogne et des upwellings côtiers de l'Afrique du Nord Ouest. Université de Bretagne Occidentale, pp 490.
- Le Goff T., Braven J., Ebdon L., Scholefield D.**, 2003. Automatic continuous river monitoring of nitrate using a novel ion-selective electrode. *Journal of Environmental Monitoring*. 5, 353-358.
- Lee L., Gewirth A.A.**, 2002. Electrochemical response of $H_4SiW_{12}O_{40}$ on Ag and Au electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 522, 11-20.
- Lewis B.L., Glazer B.T., Montbriand P.J., Luther III G.W., Nuzzio D.B., Deering T., Ma S., Theberge S.**, 2007. Short-term and interannual variability of redox-sensitive chemical parameters in hypoxic/anoxic bottom waters of the Chesapeake Bay. *Marine Chemistry*. In Press, Accepted Manuscript.
- Liang Y., Yuan D., Li Q., Lin Q.**, 2007. Flow injection analysis of nanomolar level orthophosphate in seawater with solid phase enrichment and colorimetric detection. *Marine Chemistry*. 103, 122-130.

- Lonsdale P.**, 1977. Clustering of suspension-feeding macrobenthos near abyssal hydrothermal vents at oceanic spreading centers. *Deep Sea Research*. 24, 857-858.
- Luther G., Glazer B., Hohmann L., Popp J., Taillefert M., Rozan T., Brendel P., Theberge S., Nuzzio D.**, 2001b. Sulfur speciation monitored in situ with solid state gold amalgam voltammetric microelectrodes: polysulfides as a special case in sediments, microbial mats and hydrothermal vent waters. *Journal of Environmental Monitoring*. 3, 66.
- Luther G., Reimers C., Nuzzio D., Lovalvo D.**, 1999. In Situ Deployment of Voltammetric, Potentiometric, and Amperometric Microelectrodes from a ROV To Determine Dissolved O₂, Mn, Fe, S(-2), and pH in Porewaters. *Environmental Science & Technology*. 33, 4352-4356.
- Luther G.W., Glazer B.T., Ma S., Trouwborst R.E., Moore T.S., Metzger E., Kraiya C., Waite T.J., Druschel G., Sundby B., Taillefert M., Nuzzio D.B., Shank T.M., Lewis B.L., Brendel P.J.**, 2007. Use of voltammetric solid-state (micro)electrodes for studying biogeochemical processes: Laboratory measurements to real time measurements with an in situ electrochemical analyzer (ISEA). *Marine Chemistry*. In Press.
- Luther G.W., Rozan T.F., Taillefert M., Nuzzio D.B., Di Meo C., Shank T.M., Lutz R.A., Cary S.C.**, 2001a. Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology. *Nature*. 410, 813-816.
- Luther G.W., Theberge S.M., Rickard D.T.**, 1999. Evidence for aqueous clusters as intermediates during zinc sulfide formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63, 3159-3169.
- Maamaatuaiahutapu K., Garçon V., Provost C., Boulahdid M., Osiroff A.P.**, 1992. Brazil-Malvinas confluence: water mass composition. *Journal of Geophysical Research*. 97, 9493-9505.
- Martineu P., Juniper S., Fisher C., Massoth G.**, 1997. Sulfide binding in the body fluids of hydrothermal vent alvinellid polychaetes. *Physiological Zoology*. 70, 578-588.
- Menke W.**, 1989. Geophysical data analysis: discrete inverse theory. International Geophysical Series A.P.(Eds.), San Diego. pp 289.
- Merlivat L., Brault P.**, 1995. CARIOCA Buoy: Carbon Dioxide Monitor. *Sea Technology*. 10, 23-30.
- Millero F.**, 1986. The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters. *Marine Chemistry*. 18, 121-147.
- Muller B., Reinhardt M., Gachter R.**, 2003. High temporal resolution monitoring of inorganic nitrogen load in drainage waters. *Journal of Environmental Monitoring*. 5, 808-812.
- Muller B., Stierli R.**, 1999. In situ determination of sulfide profiles in sediment porewaters with a miniaturized Ag/Ag₂S electrode. *Analytica Chimica Acta*. 401, 257-264.
- Mullin J.B., Riley J.P.**, 1955. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 12, 162-176.
- Naveira Garabato A.C., Heywood K.J., Stevens D.P.**, 2002. Modification and pathways of Southern Ocean Deep Waters in the Scotia Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 49, 681-705.
- Naveira Garabato A.C., Polzin K.L., King B.A., Heywood K.J., Visbeck M.**, 2004. Widespread Intense Turbulent Mixing in the Southern Ocean. *Science*. 303, 210-213.
- Nowlin W., Zenk W.**, 1988. Currents along the margin of the South Shetland Island Arc. *Deep Sea Research*. 35, 805-833.
- Olu-Le Roy K., Sibuet M., Fiala-Medioni A., Gofas S., Salas C., Mariotti A., Foucher J., Woodside J.**, 2004. Cold seep communities in the deep eastern Mediterranean Sea: composition, symbiosis and

- spatial distribution on mud volcanoes. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 51, 1915-1936.
- Orsi A.H., Whitworth T., Nowlin W.D.**, 1995. On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 42, 641-673.
- Paull C.K., Hecker B., Commeau R., Freeman-Lynde R.P., Neumann C., Corso W.P., Golubic S., Hook J.E., Sikes E., Curray J.**, 1984. Biological Communities at the Florida Escarpment Resemble Hydrothermal Vent Taxa. *Science*. 226, 965-967.
- Peterson R.G., Whitworth T.**, 1989. The subantarctic and polar fronts in relation to deep water masses through the Southwestern Atlantic. *Journal of Geophysical Research*. 94, 10817-10838.
- Plant J.N., Johnson K.S., Coletti L.J., Fitzwater S.E.**, 2007. Slufide flux from cold seeps in Monterey Bay observed at weekly to monthly time scale using an isus chemical sensor. *Aslo aquatic science meeting*. 2007-862.
- Plismy D.**, 2005. Développement instrumental pour l'analyse des sels nutritifs en milieu marin. *Rapport de stage*. LEGOS, Toulouse, 1-26.
- Pottier C.**, 2006. Combinaison multi-capteurs de données couleur de l'eau: Application en océanographie opérationnelle. Université Paul Sabatier - Toulouse, pp 324.
- Prien R.D.**, 2007. The future of chemical in situ sensors. *Marine Chemistry*. In Press, Corrected Proof.
- Provost et al.**, 2006. Rapport de campagne Drake Jan-Fev 2006, données hydrologiques.
- Quintana J.C., Idrissi L., Palleschi G., Albertano P., Amine A., El Rhazi M., Moscone D.**, 2004. Investigation of amperometric detection of phosphate: Application in seawater and cyanobacterial biofilm samples. *Talanta*. 63, 567-574.
- Redfield A.C.**, 1934. On the proportion of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton. James Johnstone Memorial Volume(Eds.), Liverpool. pp 177-192.
- Redfield A.C.**, 1958. The biological control of chemical factor in the environment. *American Science*. 46, 205-221.
- Redfield A.C., Ketchum B. H., Richard F.A.**, 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. *The Sea*, 2, M. N.(Eds.), Interscience, New York. pp 26-77.
- Renault A., Provost C., Park Y.**, 2007. The Drake Passage: Préliminary results from the survey in January-February 2006. rapport de M2R, Université Pierre et Marie Curie LOCEAN, Paris, pp 32.
- Revsbech N.P., Jorgensen B.B., Blackburn T.H., Cohen Y.**, 1983. Microelectrode Studies of the Photosynthesis and O₂, H₂S, and pH Profiles of a Microbial Mat. *Limnology and Oceanography*. 28, 1062-1074.
- Rickard D., Luther G.**, 2007. Chemistry of Iron Sulfides. *Chemical Reviews*. 107, 514-562.
- Rickard D., Morse J.W.**, 2005. Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry*. 97, 141-197.
- Roether W., Schlitzer R., Putzka A., Beining P., Bulsiewicz K.**, 1993. A chlorofluoromethane and hydrographic section across Drake Passage: deep water ventilation and meridional property transport. *Journal of Geophysical Research*. 98, 14423-14435.
- Rozan T.F., Theberge S.M., Luther G.**, 2000. Quantifying elemental sulfur (S⁰), bisulfide (HS⁻) and polysulfides (S_x²⁻) using a voltammetric method. *Analytica Chimica Acta*. 415, 175-184.
- Ruzicka J., Hansen E.H.**, 1988. Flow Injection Analysis. 2nd ed., Wiley(Eds.). pp 498.

- Sahling H., Rickert D., Lee R., Linke P., Suess E.**, 2002. Macrofaunal community structure and sulfide flux at gas hydrate deposits from the Cascadia convergent margin, NE Pacific. *Marine Ecology Progress Series*. 231, 121–138.
- Sakamoto C., Karl D., Jannasch H., Bidigare R., Letelier R., Walz P., Ryan J., Polito P., Johnson K.**, 2004. Influence of Rossby waves on nutrient dynamics and the plankton community structure in the North Pacific subtropical gyre. *Journal of Geophysical Research- Oceans* 109, 1-12.
- Sakamoto-Arnold C.M., Johnson K.S., Beehler C.L.**, 1986. Determination of Hydrogen Sulfide in Seawater Using Flow Injection Analysis and Flow Analysis. *Limnology and Oceanography*. 31, 894 - 900.
- Sarradin P., Caprais J., Briand P., Gaill F., Shillito B., Desbruyères D.**, 1998. Chemical and thermal description of the environment of the Genesis hydrothermal vent community (13°N, EPR). *Cahiers de Biologie Marine*. 39, 159-167.
- Sarrazin J., Juniper S., Massoth G., Legendre P.**, 1999. Physical and Chemical factors influencing species distributions on hydrothermal sulfide edifices of the Juan de Fuca Ridge, Northeast Pacific. *Marine Ecology Progress Series*. 190, 89–112.
- Seyfried W.**, 2004. The DEep Submergence Science Committee Meeting. *Dessc meeting*. San Francisco.
- Shank T.M., Beaulieu S.E., Luther III G.W., Moore T., Seyfried W.E., Ding K., Vetriani C., Sievert S.M., Lutz R.A.**, 2006. Integrated in situ approaches to determine the role of fluid chemistry and microbial biofilms on the colonization and distribution of hydrothermal vent fauna. *Egu, geophysical research abstract*.
- Sharma P., Gehlot K., Songara S.**, 2006. Analytical applications of voltammetry in trace determination of phosphate. *Reviews In Analytical Chemistry*. 25, 140.
- Sibuet M., Olu K.**, 1998. Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 45, 517-567.
- Siegenthaler U., Stocker T.F., Monnin E., Luthi D., Schwander J., Stauffer B., Raynaud D., Barnola J., Fischer H., Masson-Delmotte V., Jouzel J.**, 2005. Stable Carbon Cycle-Climate Relationship During the Late Pleistocene. *Science*. 310, 1313-1317.
- Sievers H.A., Nowlin W.D.**, 1984. The stratification and water masses at Drake Passage. *Journal of Geophysical Research*. 89, 10489-10514.
- Spada F.W., Manov D.V., Chang G.**, 2007. Interdisciplinary Ocean Sensor Technology development. *Sea Technology*. 48, 31-35.
- Stakes D.S., Tivey M.K., Koski R.A., Ortego-Osorio A., Preston C., McCulloch M.T., Nakamura K., Seewald J., Wheat C.G.**, 2003. Hydrothermal deposits in the southern trough of Guyamas Basin, Gulf of California: observations and preliminary results from the 2003 MBARI program. *American geophysical union, fall meeting*. 2003AGUFM.OS32A-0234.
- Strickland J., Parsons T.**, 1972. A practical handbook of seawater analysis. Bull. Fish Res. Board Can.(Eds.), pp 311.
- Su Y., Cheng K., Jean Y.**, 1997. Amplified potentiometric determination of pK00, pK0, pK1, and pK2 of hydrogen sulfides with Ag₂S ISE. *Talanta*. 44, 1757-1763.
- Taillefert M., Luther G., Nuzzio D.**, 2000. The application of electrochemical tools for in situ measurements in aquatic systems. *Electroanalysis*. 12, 412.

- Tarasov V., Gebruk A., Mironov A., Moskalev L.**, 2005. Deep-sea and shallow-water hydrothermal vent communities: Two different phenomena?. *Chemical Geology*. 224, 5-39.
- Thompson M., Lawrence N.S., Davis J., Jiang L., Jones T.G.J., Compton R.G.**, 2002. A reagentless renewable N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine loaded sensor for hydrogen sulfide. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 87, 33-40.
- Thouiron D., Garçon V.**, 2006b. ANAIS: Analyseur de sels nutritifs autonome in situ; 1995-2005 : développement, validation, fiabilisation, Avenir?. *Rapport d'audit LEGOS*, Toulouse. INSU/CNRS, pp 45.
- Thouiron D., Naudin J.J., Lebaron P., Oriol L., Lacombe M., Comtat M., Le Bris N., Garçon V.**, 2006a. Monitoring des nitrates en milieu côtier. Le capteur autonome ANAIS en baie de Banyuls/Mer. *AEI*.
- Thouiron D., Vuillemin R., Philippon X., Lourenco A., Provost C., Cruzado A., Garçon V.**, 2003. An Autonomous Nutrient Analyzer for Oceanic Long-Term in Situ Biogeochemical Monitoring. *Analytical Chemistry*. 75, 2601-2609.
- Tréguer P.**, 2002. Silica and the cycle of carbon in the ocean. *Comptes Rendus Geosciences, Académie des Sciences*. 334, 3-11.
- Tréguer P., Nelson D.M., Bennekom A.J.V., DeMaster D.J., Leynaert A., Queguiner B.**, 1995. The Silica Balance in the World Ocean: A Reestimate. *Science*. 268, 375-379.
- Truesdale V.W., Smith C.J.**, 1976. The automatic determination of silicate dissolved in natural fresh water by means of procedures involving the use of either α - or β -molybdosilicic acid. *Analyst*. 101, 19-31.
- Tunnicliffe V., Embley R.W., Holden J.F., Butterfield D.A., Massoth G.J., Juniper S.K.**, 1997. Biological colonization of new hydrothermal vents following an eruption on Juan de Fuca Ridge. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 44, 1627-1644.
- Tyler P.A., German C.R., Ramirez-Llodra E., Van Dover C.L.**, 2003. Understanding the biogeography of chemosynthetic ecosystems. *Oceanologica Acta*. 25, 227-241.
- Urcuyo I.A., Massoth G.J., Julian D., Fisher C.R.**, 2003. Habitat, growth and physiological ecology of a basaltic community of *Ridgeia piscesae* from the Juan de Fuca Ridge. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 50, 763-780.
- Varney M.**, 2000. Chemical sensors in oceanography. Gordon and Breach: Amsterdam, The Netherlands, 2000(Eds.) pp 333.
- Viollier E., Rabouille C., Aritz S., Breuer E., Chaillou G., Dedieu K., Furukawa Y., Grenz C., Hall P., Janssen F., Morford J., Poggiale J., Roberts S., Shimmield T., Tallefert M., Tengberg A., Wenzhofer F., Witte U.**, 2003. Benthic biogeochemistry: state of the art technologies and guidelines for the future of in situ survey. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 285-286, 5-31.
- Visscher P.T., Beukema J., van Gemerden H.**, 1991. In situ characterization of sediments: Measurements of oxygen and sulfide profiles with a novel combined needle electrode. *Limnology and Oceanography*. 36, 1476-1480.
- Vuillemin R., Thouiron D., Gallou G., Pares L., Briant B., Dubreule A., Garçon V.**, 1999. ANAIS: Autonomous nutrient analyzer in-situ. *Sea Technology*. 40, 75-78 .
- Vuillemin R., Le Roux D., Dorval P., Hamon M., Sudreau J.P., Le Gall C., Sarradin P. M.**, 2007. CHEMINI : CHEMical MINIaturised analyser A new generation of in situ chemical analysers for marine applications . *EGU European Geoscience Union Geophysical Research Abstract.. EGU2007-A-06213*, .

Références

- Vuillemin R., Sarradin P., Le Gall C., Birot D., Le Bris N., 2005.** In situ flow-analysers for the chemical characterisation of deep-sea hydrothermal vent habitats. *EGU, geophysical research abstract*. EGU05-A-10698.
- Wang K., Ying-Sing L., He P., 1998.** In situ identification of surface species on molybdenum in different media. *Electrochimica Acta*. 43, 2459-2467.
- Weeks S.J., Currie B., Bakun A., 2002.** Satellite imaging: Massive emissions of toxic gas in the Atlantic. *Nature*. 415, 493-494.
- Weeks S.J., Currie B., Bakun A., Peard K.R., 2004.** Hydrogen sulphide eruptions in the Atlantic Ocean off southern Africa: implications of a new view based on SeaWiFS satellite imagery. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 51, 153-172.
- Well R., Roether W., Stevens D.P., 2003.** An additional deep-water mass in Drake Passage as revealed by ³He data. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 50, 1079-1098.
- Wenzhofer F., Holby O., Glud R.N., Nielsen H.K., Gundersen J.K., 2000.** In situ microsensor studies of a shallow water hydrothermal vent at Milos, Greece. *Marine Chemistry*. 69, 43-54.
- Wieland A., Kuhl M., 2000.** Short-term temperature effects on oxygen and sulfide cycling in a hypersaline cyanobacterial mat (Solar Lake, Egypt). *Marine Ecology-Progresses Series*. 196, 87-102.
- Yu C., Wang Y., Hua K., Xing W., Lu T., 2002.** Electrochemical H₂S sensor with H₂SO₄ pre-treated Nafion membrane as solid polymer electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 86, 259-265.

Marielle Lacombe

Electrochemical methods for *in situ* measurements of bioactive parameters in oceanic systems

PhD advisor: Véronique Garçon

Co-advisors: Maurice Comtat and Nadine Le Bris

Defense: December 13, 2007 at the Observatoire Midi Pyrénées, Toulouse, France

~ Summary ~

The implementation of *in situ* autonomous observatories for biogeochemical studies in the open ocean water column and in deep-sea chemosynthetic environments is crucial for the understanding of these ecosystems. We focussed this study on silicate and sulphide, two key compounds of the marine food chain. A voltammetric method for sulphide measurements on silver electrode is presented, and a new method for quantitative determination based on the solubility difference between silver chloride and silver sulphide is proposed. A completely reagentless method for silicate measurements is developed using molybdate and protons produced during molybdenum oxidation. These analytical developments allowed us to validate a submersible potentiostat, first step toward a new sensor for *in situ* measurements. A Drake Passage water masses analysis is also performed using data collected during the Drake ANTIII/3 oceanographic cruise in 2006.

Key words: *in situ* autonomous observatories, open ocean, deep-sea chemosynthetic environments, silicate, sulphide, electrochemistry, sensor, Drake Passage, water masses.

Research Field: Analytical chemistry, oceanography.

Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS)

UNR 5566 – CNRS/IRD/UPS/CNES – Observatoire Midi Pyrénées

14 av Edouard Belin 31400 Toulouse, France

Marielle Lacombe

Méthodes électrochimiques pour l'analyse *in situ* de composés bioactifs en milieu océanique

Directrice de thèse : Véronique Garçon, Directrice de Recherches CNRS, LEGOS

Co-encadrants : Maurice Comtat, Professeur, UPS Toulouse III, LGC
Nadine Le Bris, Cadre de recherches, IFREMER Brest

Soutenance : le 13 décembre 2007, à l'Observatoire Midi Pyrénées, Toulouse

~ Résumé ~

La réalisation d'observatoires biogéochimiques autonomes pour l'étude de la colonne d'eau dans l'océan ouvert et des écosystèmes chimiosynthétiques profonds est une étape primordiale dans l'acquisition de données océaniques pour une meilleure compréhension des écosystèmes. Nous nous intéressons ici à l'acide silicique et aux ions sulfure, composés clés de la chaîne alimentaire marine. Nous proposons une méthode de mesure voltammétrique des ions sulfure sur électrode d'argent ainsi qu'une mesure originale sans calibration basée sur la différence de solubilité entre le chlorure d'argent et le sulfure d'argent. Une méthode d'analyse de l'acide silicique autonome en réactifs est développée grâce aux molybdates et aux protons libérés lors de l'oxydation du molybdène. Ces développements analytiques ont permis de participer à la validation d'un potentiostat immergeable autonome, premier pas vers un capteur pour la mesure de ces paramètres *in situ*. En parallèle une analyse des masses d'eau du Passage de Drake est réalisée grâce aux données hydrographiques collectées pendant la campagne Drake ANT XXIII/3 en 2006.

Mots clés : observatoires *in situ* autonomes, océan ouvert, écosystèmes profonds, acide silicique, sulfure, électrochimie, voltammétrie, capteur, Passage de Drake, masses d'eau.

Discipline : Chimie analytique, océanographie.

Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS)
UNR 5566 – CNRS/IRD/UPS/CNES – Observatoire Midi Pyrénées
14 av Edouard Belin 31400 Toulouse, France