



**HAL**  
open science

# Chimie et dépôt de l'aérosol minéral en zone océanique australe

Alexie Heimburger

► **To cite this version:**

Alexie Heimburger. Chimie et dépôt de l'aérosol minéral en zone océanique australe. Océan, Atmosphère. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2013. Français. NNT: . tel-00849747

**HAL Id: tel-00849747**

**<https://theses.hal.science/tel-00849747>**

Submitted on 31 Jul 2013

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

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

**THESE DE DOCTORAT**  
**UNIVERSITE PARIS DIDEROT – PARIS 7**  
**ECOLE DOCTORALE 129**

**Laboratoire inter-universitaire des systèmes atmosphériques (LISA)**

Présentée par:

Alexie HEIMBURGER

En vue de l'obtention du grade de Docteur

*Spécialité: Chimie de l'atmosphère (cycle biogéochimique)*

Titre de la thèse:

**CHIMIE ET DEPOT DE L'AEROSOL MINERAL**  
**EN ZONE OCEANIQUE AUSTRALE.**

Date de soutenance: 16 juillet 2013

Devant le jury composé de:

Mr Jean-Louis COLIN

Président du jury

Mme Géraldine SARTHOU

Rapporteur

Mr Jérôme GAILLARDET

Rapporteur

Mr Yves BALKANSKI

Examineur

Mr Alex BAKER

Examineur

Mme Cécile GUIEU

Examineur

Mr Rémi LOSNO

Directeur de thèse

---

---

---

---

Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme **FLux ATmosphérique d'Origine Continentale** sur l'**Océan Austral (FLATOCOA)**, chef de projet : Rémi Losno) soutenu et financé par l'Institut polaire français **Paul Emile Victor (IPEV)**. Ce programme fait partie intégrante du projet international **Surface Ocean – Lower Atmosphere Study (SOLAS)**.

Cette thèse a fait l'objet d'un contrat doctoral de l'ED 129, entre octobre 2010 et septembre 2013.

---

---

---

---

# Remerciement

Mon premier et mon plus grand merci revient à Rémi Losno, qui a tout d'abord été mon directeur de stage, puis mon directeur de thèse. Cela fait donc quatre années consécutives que Rémi me transmet sa passion pour la recherche et son savoir. Grâce à son partage, j'ai développé un esprit de chercheur, une envie de comprendre et une confiance en moi dans ce monde professionnel. Rémi m'a toujours poussé à aller de l'avant tout en me laissant la liberté d'évoluer par moi-même et de suivre mes idées. Il m'a donné l'opportunité de réaliser deux missions de terrain et de participer à plusieurs congrès internationaux. Aujourd'hui, je le remercie pour sa grande générosité, les moments de travail accompagnés de moments de fou rire et pour sa bonne humeur permanente. Ce fut quatre années d'épanouissement professionnel, merci !

Un grand merci à Gilles Bergametti, directeur du LISA, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, mais aussi pour ses nombreux conseils et son soutien. Grâce à lui, je me suis lancée dans la rédaction de mon premier article et grâce à lui, je saute d'un plongeur toujours un peu plus haut à chaque étape professionnelle. Merci également de nous avoir mis en lien, Fanny Mazoyer et moi, avec l'ADEME et ainsi de nous avoir donné l'opportunité de réaliser un nouveau projet de film (financé !) qui réuni nos passions respectives.

Je tiens à remercier Géraldine Sarthou et Jérôme Gaillardet d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Cécile Guieu, Alex Baker, et Yves Balkanski, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je remercie Jean Louis Colin et les personnes de l'ED 129 de m'avoir donné l'opportunité de faire cette thèse. Un grand merci à Laurence Touchon d'avoir réglé les différents problèmes administratifs que j'ai rencontré en début de ma thèse,

---

---

notamment au sujet des ordres de mission...

Je remercie tout particulièrement Matthias Beekmann et encore une fois Géraldine Sarthou d'avoir fait parti de mon comité de thèse et d'avoir suivi mon travail pendant ces trois ans.

Merci à Fabrice Monna de m'avoir initié aux statistiques, de m'avoir aidé à les appliquer à mes données et pour sa bonne humeur perpignanaise lors de nos journées de travail en Argentine et à Dijon. Un grand merci pour son conseil si précieux : « rédige la science avec le style littéraire de Picsou magazine ! ».

Une pensée pour Natalie Mahowald qui m'a accueilli au sein de son équipe pendant deux semaines. Grâce à elle, j'ai pu m'initier à la science obscure du modèle atmosphérique... Je remercie également Samuel Albani, Yan Zhang et Nicholas Heavens pour leur accueil durant ce stage et pour les nombreux fous rires que nous avons eu ensemble , notamment celui du « Bunny suit ».

Je remercie bien évidemment l'IPEV d'avoir soutenu et financé le projet FLATOCOA. Une pensée particulièrement pour Nina Marchand, pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Merci à tous mes collègues du LISA, et les anciens, pour votre accueil parmi vous. Je n'oublie pas François Dulac qui m'a entraîné pour mon premier oral en anglais...

Un grand merci à mes parents qui m'ont toujours poussé dans les études (à ma mère de m'avoir montré « The Thing » quand j'étais toute petite?), à ma sœur qui a corrigé une partie des fautes d'orthographe de ce mémoire, à mes amis (merci à Arthur, mon plus grand fan, pour ses mots d'encouragements!!) et à mon chat Mayès, toujours à côté de moi quand j'étais sur mon bureau à rédiger...

Un tout dernier merci à François avec qui je partage ma vie, qui m'a soutenu (et supporté) au quotidien pendant la fin de cette thèse. Falafel !

---

---

# Table des matières

Introduction.....	11
1. L'océan mondial, primordial dans le cycle du carbone.....	12
2. Présentation du phytoplancton.....	16
3. L'océan Austral, pauvre en micronutriments.....	20
4. L'impact atmosphérique dans l'océan austral.....	25
5. Objectifs de la thèse.....	34
Chapitre I : Mesure direct du flux de dépôt de l'aluminium, du fer et du cobalt aux îles Kerguelen	37
1. Introduction du chapitre I.....	38
2. Présentation des appareils analytiques utilisés.....	39
2.1. L'ICP-AES.....	39
2.2. La HR-ICP-MS.....	40
2.3. La SFX.....	41
3. Article.....	42
Mots-clefs :.....	43
Résumé en français :.....	43
Abstract :.....	44
1. Introduction :.....	45
2. Methodology.....	47
2.1. Study area .....	47
2.2. Total atmospheric deposition sampling and measurements.....	49
2.2.1. Deposition collector.....	49
2.2.2. Washing protocol and sampling preparation at lab.....	51
2.2.3. Field sampling protocol and sample preservation.....	51
2.2.4. Laboratory analyses and determination of total atmospheric deposition.....	53
2.3. Aerosol sampling and measurements.....	57
2.4. Determination of dry deposition flux of dust from aerosol concentrations.....	59
2.5. Dust emission transport and deposition modelling.....	60
2.6. Soil sample analyses.....	60
3. Results.....	61
3.1. Atmospheric particulate aluminium and size distribution.....	61
3.2. Al and dust measured deposition fluxes.....	61
3.3. Iron and cobalt deposition fluxes.....	65
3.4. Titanium as an indicator of local contamination.....	65
3.5. Dry and wet dust deposition fluxes.....	66
4. Scavenging ratios and vertical dust distribution.....	66
5. Conclusion.....	73
Acknowledgments :.....	73
References :.....	74
4. Conclusion du chapitre I.....	79



---



---

Chapitre II : Validation des méthodes analytiques pour l'analyse d'une large gamme d'éléments dans le dépôt atmosphérique.....	81
1. Introduction du chapitre II.....	82
2. Article.....	82
Mots-clefs :.....	83
Résumé en français :.....	83
Abstract :.....	84
Introduction.....	85
Materials and methods.....	86
Cleaning procedure: .....	86
Instrumentation and settings: .....	86
Measurements: .....	89
Statistical procedure: .....	90
Results and discussion.....	90
Detection limits: .....	90
Accuracy and reproducibility of measurements:.....	94
SLRS-5/SLRS-4 concentration ratios for certified elements: .....	94
SLRS-5/SLRS-4 ratio and SLRS-5 concentrations for uncertified elements: .....	95
Conclusion.....	97
Acknowledgments :.....	97
References :.....	99
3. Une nouvelle méthode pour l'analyse des terres rares.....	101
4. Conclusion du chapitre II.....	103

Chapitre III : Variabilités et origine du flux élémentaire de dépôt atmosphérique au dessus de l'Océan Austral Indien.....	105
1. Introduction du chapitre III.....	106
2. Article.....	106
Mots-clefs :.....	107
Résumé en français :.....	107
Abstract :.....	108
1. Introduction.....	109
2. Materials and methods.....	110
2.1. Sampling sites.....	110
2.2. Sampling.....	112
2.3. Sample analysis.....	114
3. Results.....	114
3.1. Detection limits, accuracy and reproducibility.....	114
3.2. Total atmospheric deposition fluxes .....	117
3.2.1. Measured fluxes.....	117
3.2.2 Calculation of averaged deposition fluxes over the entire sampling period.....	119
3.2.3. Local contamination from crustal or anthropogenic sources.....	120
4. Discussion.....	125
4.1. Flux variabilities and element sources.....	125
4.2. Geographical deposition trends and extrapolations.....	128
5. Conclusion.....	131
Acknowledgement:.....	132

References:	132
3. Les sources du dépôt dans l'océan austral indien	136
3.1. Composition isotopique du plomb dans les échantillons de dépôt	139
3.1.1. Histoire de plomb	139
3.2.2. Préparation des échantillons de dépôt et mesure du plomb et analyse	141
3.2.3. Résultats et discussion sur les rapports isotopiques de plomb	144
3.2. Profils de terres rares	151
3.2.1. Les terres rares dans l'environnement	151
3.2.2. Analyses des terres rares dans les échantillons de dépôt : résultats et discussion	152
3.2.2.1. Résultats analytiques	152
3.2.2.2. Flux de REE aux îles Kerguelen et de Crozet	156
3.2.2.3. Profils de REE dans le dépôt	157
4. Conclusion du chapitre III	160
 Chapitre IV : Solubilité des métaux traces au dessus de l'Océan Austral Indien	 163
1. Introduction du chapitre IV	164
2. Article	164
Résumé en français :	165
Abstract :	166
Introduction :	167
Materials and methods	169
2.1 Sampling site	169
2.2 Materials	170
2.3 Rain sampling	173
2.4 Sample preparation and analyses	175
Results and discussion :	177
3.1 Solubility uncertainties	177
3.2. Local contamination issues	180
3.3. Rain event fluxes	181
3.4. Solubility	182
Conclusion :	187
Acknowledgements :	188
References :	188
3. Conclusion du chapitre IV	194
 Chapitre V : Synthèse et perspective	 197
1. Synthèse des principaux résultats / Impact de ce travail sur les cycles biogéochimiques	198
2. Perspectives et recommandations	203
 Références bibliographiques	 209
 Index	 227

---

---

Annexes.....	235
Annexe 1 : La science pour tous, médiation scientifique réalisée pendant ma thèse.....	236
Extraits du « journal d'une jeune chercheuse», mission de terrain aux îles Kerguelen.....	237
« Qui sème de la poussière, récolte du phytoplancton ».....	240
Annexe 2 : Abréviations utilisées .....	242
Annexe 3 : Classification ISO .....	244
Annexe 4 : Auxiliary material de l'article III .....	245
Annexe 5 : Flux de dépôt des REE.....	263
Annexe 6 : LISTE DES PUBLICATIONS.....	269

## **Introduction**

Les poussières atmosphériques sont connues pour tenir un rôle essentiel sur le forçage du climat global: elles affectent le budget radiatif de la Terre, les précipitations et la capture du dioxyde de carbone atmosphérique en influençant la biogéochimie marine [Ridgwell, 2002; Jickells et al., 2005]. Elles sont considérées comme étant une source majeure de micronutriments pour de vastes régions océaniques [Duce et Tindale, 1991; Fung et al., 2000]. Néanmoins, les interactions entre l'atmosphère et l'océan sont loin d'être évidentes [Boyd et al., 2010] et ont besoin, à l'heure actuelle, d'être mieux comprises, ainsi que leur implication dans les cycles biogéochimiques. C'est ce que propose ce travail de thèse.

## 1. L'océan mondial, primordial dans le cycle du carbone

Depuis le début de la révolution industrielle de la fin du 18<sup>ème</sup> siècle, les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère ont fortement augmenté. Les activités humaines sont mises en cause, définissant ainsi l'ère de « l'anthropocène » [Crutzen and Stoermer, 2000]. De 280 ppm en 1800 [Etheridge et al., 1996] puis 380 ppm en 2004 [Sabine et al., 2004], la concentration atmosphérique de ce gaz à effet de serre atteint aujourd'hui 397 ppm (Mauna Loa Observatory: NOAA-ESRL). Sabine et al. [2004] dresse un bilan de l'évolution du CO<sub>2</sub> anthropique de 1800 aux années 1990 : 244 Gigatonnes de Carbone (GtC) ont été émis dans l'atmosphère par combustion d'énergies fossiles et production de ciment durant cette période ; 100 à 180 GtC ont été émis par l'usage des sols. La moitié de ce gaz reste dans l'atmosphère tandis que l'autre partie est stockée dans l'océan et la biosphère terrestre. A cause de l'usage actuel des sols et de la déforestation, ce dernier réservoir est devenu une source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère (+ 5 GtC.an<sup>-1</sup>, Figure 1). L'océan est donc aujourd'hui le seul vrai puits de CO<sub>2</sub> anthropique. Avec un flux global (de l'atmosphère vers l'océan) de 1,6 GtC.an<sup>-1</sup> [IPCC 2007 ; Gruber et al., 2009], il piègerait un tiers de l'ensemble des émissions anthropiques [Sabine et al., 2004].

Sur Terre, l'océan mondial a une superficie deux fois supérieure à celle des terres émergées. Il s'étend avec une profondeur de 3800 m en moyenne, ce qui lui confère la place de plus vaste milieu de vie de la planète, délimitée à ses interfaces avec l'atmosphère, le plancher océanique et le milieu côtier. L'océan mondial tient un rôle essentiel sur le climat qui revêt deux aspect : *i*) la régulation de celui-ci par les transferts océaniques de chaleur et *ii*) une action primordiale sur le cycle du carbone. Ce deuxième point a pour conséquence d'affecter la teneur atmosphérique en dioxyde de carbone, gaz à effet de serre le plus connu et en partie responsable du changement climatique actuel [Houghton et al., 2001; IPCC 2007]. Le carbone est échangé d'un réservoir à un autre (atmosphère,

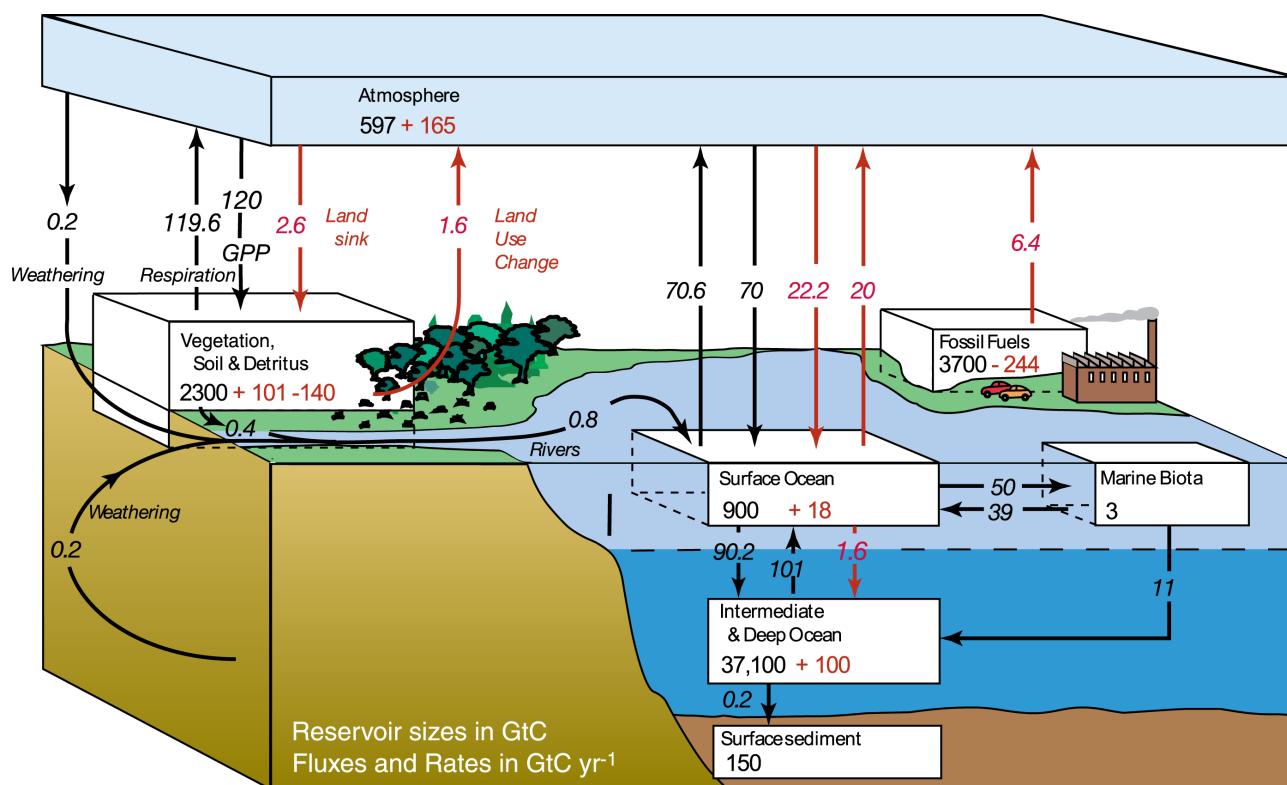
lithosphère, biosphère et hydrosphère) sous des formes chimiques différentes (organiques ou inorganiques) et à des vitesses différentes. Certains de ces réserves sont plus ou moins importants et plus ou moins durables [Sabine *et al.*, 2004]. Lors du quatrième rapport du GIEC (le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, ou encore appelé IPCC) de 2007, l'atmosphère renfermait 762 GtC (Figure 1). L'océan, quant à lui, constitue un réservoir d'un peu plus de 38 000 GtC, soit cinquante fois plus important que l'atmosphère, réparti en deux compartiments principaux : les eaux de surface et les eaux profondes. C'est l'action du rayonnement solaire reçu à la surface de l'océan qui différencie ces deux compartiments : ce rayonnement, absorbé par l'océan et transformé en chaleur, est totalement absorbé au niveau de la thermocline<sup>1</sup> qui forme l'interface entre l'océan de surface éclairé et l'océan profond qui se retrouve dans l'obscurité. L'eau étant un mauvais conducteur de chaleur, l'océan profond est une hydrosphère plus froide que l'océan de surface, pour lequel une couche de mélange homogène en température se forme. Les eaux de surface et les eaux profondes ne se mélangent pas ou très peu à travers la thermocline.

La quantité de carbone dans les eaux de surface évolue proportionnellement à celle de l'atmosphère puisque ces deux réservoirs échangent continuellement : le carbone atmosphérique (CO<sub>2</sub>), qui représente 0,038 % des gaz présents dans l'atmosphère, se dissout dans l'eau en obéissant à des lois cinétiques faisant intervenir la loi d'équilibre de Henry  $P_i = K_i x_i$ , (avec  $P_i$  la pression partielle d'un gaz  $i$ ,  $x_i$  sa fraction molaire et  $K_i$  la constante de Henry spécifique à ce gaz et dépendant de la température). Le flux de CO<sub>2</sub> allant de l'atmosphère à l'océan est dépendant des pressions partielles de ce gaz dans les deux milieux, mais également de sa solubilité et de son coefficient de transfert dans l'océan. La solubilité du CO<sub>2</sub> varie de façon inverse à la température de l'eau : ce gaz est plus soluble dans les eaux froides. Le coefficient de transfert, quant à lui, dépend majoritairement de la vitesse du vent mais également de plusieurs variables, induites ou non par le vent, comme le niveau

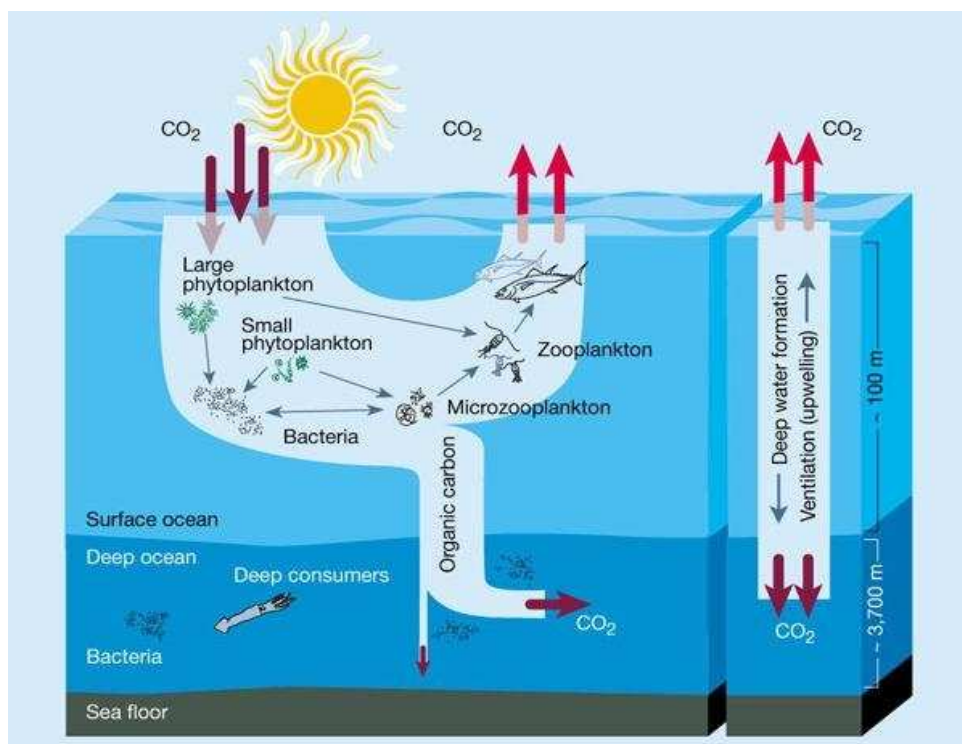
---

1 **Thermocline** : zone de transition thermique rapide entre les eaux de surface et les eaux profondes de l'océan.

de turbulence à l'interface air-océan, la formation de bulles d'air à la surface de l'océan, les échanges de chaleur à l'interface, les précipitations ou encore la présence d'un film surfactant soluble ou insoluble à la surface de l'eau (e.g *Nightingale* [2009] : review). Une fois dissous dans les couches océaniques de surface, le  $\text{CO}_2$  s'hydrate pour donner de l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) en équilibre acido-basique avec les ions bicarbonate (ou hydrogénocarbonate) ( $\text{HCO}_3^-$ ) et carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Une petite quantité du gaz dissous reste en solution. Dans les eaux profondes, le compartiment le plus volumineux, le carbone reste piégé plus longtemps que dans les eaux de surface. Ce piégeage se fait grâce à deux processus : les pompes physique et biologique (Figure 2).



**Figure 1:** Le cycle du carbone pour les années 1990, tiré du quatrième rapport du GIEC de 2007, «The Physical Science Basis », chapitre 7, p.511. Flux « naturel » de carbone vers les différents réservoirs de la Terre (avant la révolution industrielle) = flèche noire, flux « anthropique » = flèche rouge.



**Figure 2:** Pompe biologique (gauche) et pompe physique (droite) : processus de piégeage du dioxyde de carbone dans l'océan mondial. Schéma venant de Chisholm et al., [2000].

La pompe physique résulte de la plongée des eaux de surface océaniques vers l'océan profond, moteur de la circulation océanique. Les eaux de surface de l'océan atlantique se refroidissent par contact avec l'air sec et froid de la région arctique et s'évaporent par l'action de vents forts, ce qui a pour conséquence d'accroître leur salinité et leur densité. En hiver, la glace, constituée d'eau douce, se forme et laisse le sel dans l'eau de mer. La salinité des eaux de surface va alors augmenter et leur densité atteindre des valeurs plus élevées : les eaux de surface vont plonger vers l'océan profond et former l'eau que l'on appelle circumpolaire profonde. Près des côtes antarctiques, un processus similaire permet également la formation d'eau profonde dans cette région. Grâce à la plongée des eaux de surface, l'océan entraîne avec lui, et par conséquent piège, une quantité importante de dioxyde de carbone dissous. Cette quantité est d'autant plus grande que les eaux de surface sont froides, puisque la solubilité du  $\text{CO}_2$  augmente inversement à la température. Le carbone ainsi piégé



demeurera dans l'océan profond pour de longues périodes, de l'ordre de 1000 ans, jusqu'à ce qu'une partie des eaux profondes soit de nouveau en contact avec l'atmosphère dans les zones de remontées de ces eaux (appelées « upwelling »).

La pompe biologique fait intervenir l'activité biologique de l'écosystème marin (Figure 2). La photosynthèse, réaction photo-chimique réalisée par le phytoplancton grâce à l'énergie apportée par la lumière du soleil, va transformer une partie du CO<sub>2</sub> (carbone inorganique) dissous à la surface de l'océan en matière organique [Jacques, 2006] :



On estime que la pompe biologique (export de 11 GtC.an<sup>-1</sup> vers l'océan profond, Figure 1) est bien moins importante que la pompe physique (export de 90,2 GtC.an<sup>-1</sup> vers l'océan profond, Figure 1) [IPCC, 2007], mais de nombreuses études sur le sujet sont encore nécessaires pour déterminer avec exactitude les parts respectives de ces deux pompes dans le piégeage du CO<sub>2</sub> ainsi que leur évolution avec le changement climatique.

## 2. Présentation du phytoplancton<sup>2</sup>

De par sa place principale dans la production primaire océanique<sup>3</sup>, le phytoplancton (du grec *phyton* = plante et *planktos* = errant) est à la base des réseaux trophiques<sup>4</sup> marins. Il est constitué de l'ensemble du plancton végétal, c'est-à-dire d'organismes unicellulaires très variables en taille, allant du picomètre au micromètre. La principale source d'acquisition d'énergie du phytoplancton, nécessaire à son développement, est la lumière du soleil qu'il absorbe grâce aux pigments qui le

---

2 Ce chapitre a pour référence *i*) le livre « Ecologie du plancton » écrit par Guy Jacques, paru en 2006 et *ii*) la review proposée par Ulloa et Grob dans le livre « Surface Ocean – Lower Atmosphere Processes » paru en 2009.

3 **Production primaire** : fraction de CO<sub>2</sub> fixée par photosynthèse sous forme de molécules organiques dans l'océan.

4 **Réseaux trophique** : ensemble des organismes d'un écosystème, des échelons les plus petits aux plus élevés de la chaîne alimentaire. L'énergie et la matière circulent entre eux.

constituent, le plus commun étant la chlorophylle a que l'on peut observer par télédétection. Le phytoplancton a donc besoin de vivre dans les couches d'eaux de surface éclairées par le rayonnement solaire : ces couches sont appelées euphotiques et leur épaisseur peut aller de moins de 10 m à plus de 150 m en fonction de la transparence de l'eau. Grâce à l'énergie lumineuse, le plancton végétal va pouvoir se développer en réalisant sa photosynthèse (eq.1) : cet organisme autotrophe<sup>5</sup> consomme les sels minéraux et le CO<sub>2</sub> présent dans son milieu pour les transformer en matière organique et molécules de dioxygène. Ses besoins en sels nutritifs sont l'azote (sous forme NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), le silicium (Si(OH)<sub>4</sub>), le phosphore (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [Ridgwell, 2002], ainsi que des oligo-éléments dissous comme le fer, le cobalt, le cuivre, le nickel, le cadmium, le manganèse ou le zinc [Donat et Bruland, 1995]. Alfred Redfield observa que l'activité biologique extrait et retourne dans son milieu des quantités proportionnelles de nitrate et de phosphate vis-à-vis du carbone [Redfield et al., 1963] (Figure 3). Il en déduit un rapport, appelé « rapport de Redfield », de ces trois espèces chimiques que l'on retrouve dans l'équation de la photosynthèse: C/N/P = 106/16/1. Les oligo-éléments, présents à l'état de traces dans le milieu marin (concentrations inférieures à 0,1 µM) [Morel et Price, 2003; Donat and Bruland, 1995], sont prélevés proportionnellement aux sels nutritifs, mais dans des quantités moindres.

Les organismes phytoplanctoniques consomment et donc appauvrissent leur milieu en nutriments, essentiels à leur métabolisme. Cela peut conduire à la limitation de leur croissance par manque de ces nutriments ; les couches euphotiques doivent par conséquent en être constamment alimentées. Les apports de sels nutritifs et d'oligo-éléments dans les eaux de surface proviennent de l'extérieur de ce système, c'est-à-dire des eaux profondes, de l'atmosphère, des sédiments, des continents ou encore des masses d'eau adjacentes. La contribution de ces différentes sources dépend très fortement de la zone étudiée et de ses processus atmosphériques et océaniques. Lorsque la

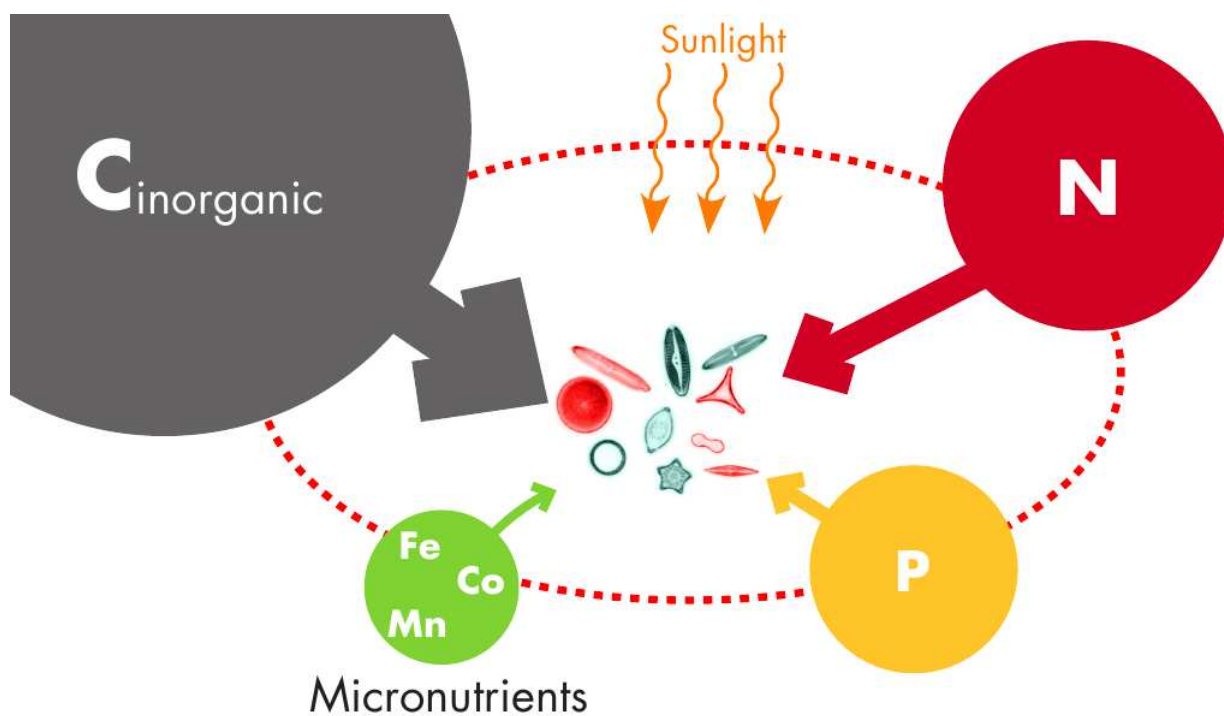
---

5 **Autotrophe** : organisme qui élabore sa matière vivante seulement à partir d'éléments inorganiques (non vivant) par photosynthèse.

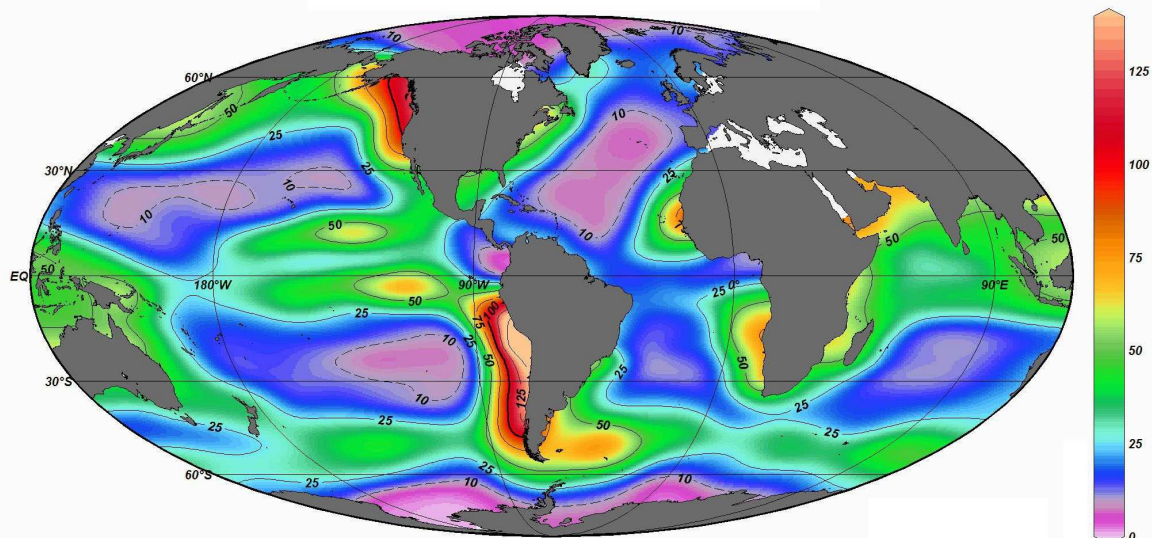
production primaire s'élabore à partir de nutriments apportés par les milieux extérieurs de la couche euphotique, on dit que la production est nouvelle car l'écosystème pélagique<sup>6</sup> gagne de la matière organique. Si les apports extérieurs ralentissent et se raréfient, la production primaire devient alors une production régénérée ou de recyclage : le phytoplancton se développe en élaborant sa propre matière vivante à partir des nutriments et du carbone que le réseau trophique excrète ou, autrement dit, recycle. En effet, les prédateurs (ou « brouteurs » comme par exemple le zooplancton) du plancton végétal qui, rappelons-le, est à la base de la chaîne alimentaire océanique, remettent en solution une partie des nutriments apportés par cet organisme après l'avoir consommé. Cette remise en solution se fait via la respiration des prédateurs, la matière fécale qu'ils rejettent, les cellules ou les organismes morts qui sédimentent vers les fonds océaniques. La matière organique qui les compose est minéralisée, c'est-à-dire oxydée, par les bactéries qui régénèrent les éléments minéraux de base dans le milieu. Ce processus s'appelle la reminéralisation. La production de recyclage (39 GtC.an<sup>-1</sup>, Figure 1) diminue donc d'autant la quantité de carbone que pourrait exporter la production nouvelle (50 GtC.an<sup>-1</sup>, Figure 1) vers les eaux de fond. La production primaire exportée vers l'océan profond est donc globalement de 11 GtC.an<sup>-1</sup> (production nouvelle – production de recyclage ; IPCC, 2007 ; Schlitzer *et al.* [2000]). En fonction des régions, ces exports de carbone sont plus ou moins importants. Grâce à son modèle global, Schlitzer *et al.* [2000] démontra que les exports sont les plus élevés pour les zones océaniques équatoriales, d'upwelling, de l'Atlantique nord et de l'océan austral (Figure 4). De plus, il montra que les océans de latitude moyenne et austral exporteraient 5,6 et 4 GtC.an<sup>-1</sup> respectivement, alors que la part de l'hémisphère nord ne représenterait que 1,4 GtC.an<sup>-1</sup>. Ces deux régions contribuent donc fortement dans le processus de pompe biologique. Par conséquent, leur rôle dans le cycle du carbone est essentiel.

---

6 **Pélagique** : qualifie le milieu marin de pleine eaux (loin des côtes) et les êtres qui y vivent.



**Figure 3:** Proportion de sels nutritifs et d'oligo-éléments consommés par le phytoplancton.



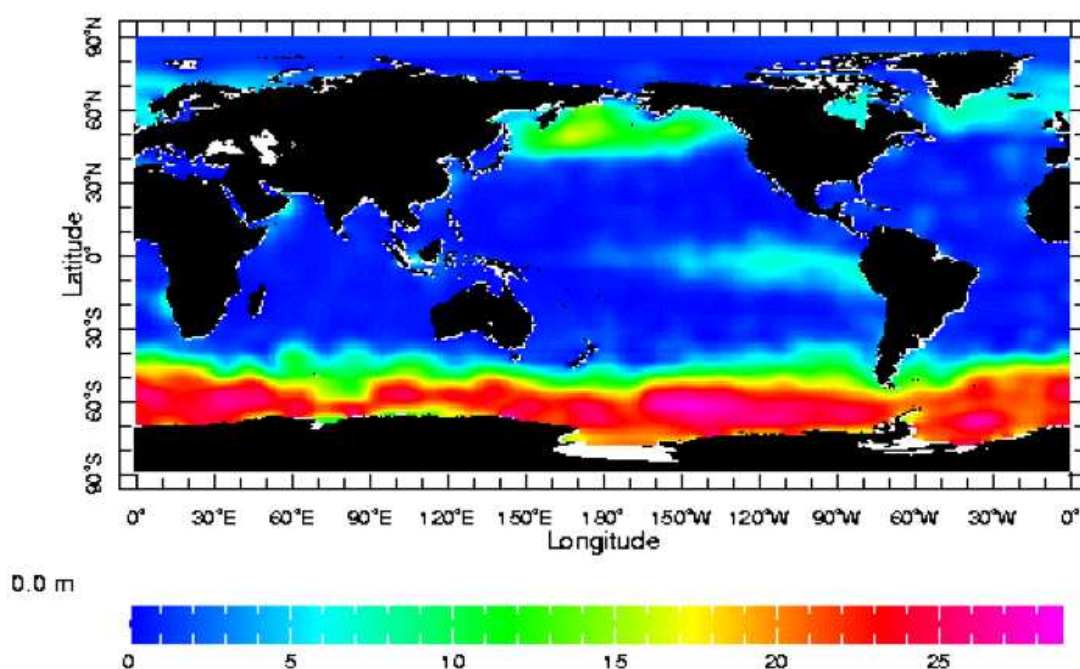
**Figure 4:** Production primaire exportée vers les fonds océaniques ( $\text{g C.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) pour l'océan mondial (carte adaptée de Schlitzer, 2000). Pour les régions où l'export de matière organique est important, les flux ont des valeurs allant de 30 à  $120 \text{ gC.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . Par comparaison, les zones oligotrophes présentent des flux de 5 à  $25 \text{ gC.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ .

### 3. L'océan Austral, pauvre en micronutriments.

La croissance du phytoplancton, bien que rapide, peut être limitée par deux types de facteurs : *i*) des facteurs physiques tels que la lumière, la température de l'eau, sa turbulence ou sa turbidité, et *ii*) des facteurs nutritionnels [Ulloa et Grob, 2009]. Les différentes espèces phytoplanctoniques ne réagissent pas de la même manière à ces différents paramètres et leurs dépendances vis-à-vis des nutriments sont très variables. Afin de faire face aux conditions environnementales, certaines espèces ont développé des stratégies adaptatives, telles que *i*) différents mécanismes favorisant leur mobilité et leur migration vers des zones riches en nutriments et en lumière (comme c'est le cas pour les dinoflagellés), *ii*) des modes de nutrition autre que l'autotrophie [Ulloa et Grob, 2009], ou encore *iii*) la substitution de certains oligo-éléments dans leur métabolisme (e. g. Annett et al. [2008]). Le cycle biologique de chaque espèce phytoplanctonique est donc différent, ainsi que les interactions avec leur milieu. Ici, nous nous intéresserons à l'océan austral, considéré comme étant l'un des puits majeur de CO<sub>2</sub> sur Terre [Sarmiento et al, 1998; Caldeira et Duffy, 2000, Schlitzer 2000]. Il faut néanmoins noter que Le Quéré et al. [2007] ont mis en évidence une baisse de la capacité de piégeage du CO<sub>2</sub> de l'océan austral entre 1981 et 2004 équivalent à 0.08 GtC par an, probablement causée par le changement climatique actuel induit par les activités humaines.

L'océan austral a une superficie de 38 Mkm<sup>2</sup> et représente 20% de la surface de l'océan mondial. Sur Terre, aucun océan ne présente des eaux superficielles aussi riches en sels nutritifs sur une aussi grande étendue (Figure 5). Les concentrations de nitrate et de phosphate atteignent pratiquement celles équivalentes aux aires de remontées côtières (upwelling) et cela sur l'ensemble des eaux de surface, à l'exception près du secteur indien mais où la diminution des concentrations dépasse à peine 10 % [Jacques, 2006]. Cette richesse en sels nutritifs est due à la remontée de l'eau circumpolaire profonde qui, lors de son périple de plusieurs centaines d'année vers le sud, reçoit

régulièrement des apports de matière organique en voie de sédimentation que les bactéries minéralisent. Pendant le voyage, ces réserves nutritives ne sont pas accessibles au phytoplancton puisqu'elles se trouvent dans l'océan profond, bien en dessous de la couche euphotique. Le schéma de l'acide silicique est, quant à lui, bien différent : le rapport des concentrations Si/N est égal à 2 près du continent antarctique et passe à 0,3 dans la région du front polaire (entre 40°S et 60°S) [Falkowski *et al.*, 1998 ; Smectacek *et al.*, 2004]. Cette diminution s'explique par la présence de diatomées, l'une des espèces phytoplanctoniques connues pour réaliser la plupart de la production primaire mondiale. Ces diatomées, dont l'océan austral est un site de haute production, utilisent massivement l'acide silicique dans l'élaboration de leur frustule<sup>7</sup> et donc l'extrait des eaux de surface [Smectacek *et al.*, 2004]. Cette consommation de silicium est d'autant plus grande quand les eaux de surfaces sont déficitaires en fer, comme c'est le cas dans la zone australe (cf ci-dessous).



**Figure 5:** Concentration moyenne de nitrate ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) dans les eaux de surface de l'océan mondial (source : Levitus World Ocean Atlas, 1994). Cette carte montre clairement les fortes teneurs en nitrate dans l'océan Austral.

---

<sup>7</sup> **Frustule** : paroi cellulaire siliceuse entourant certaines diatomées.

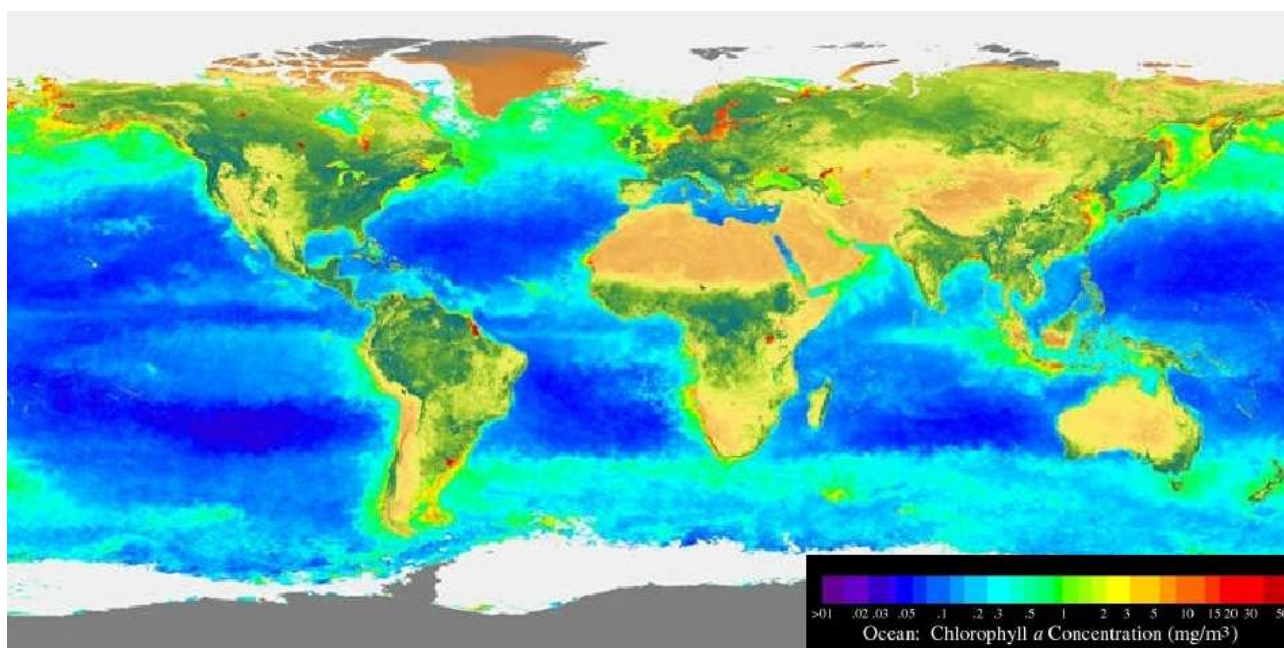
Malgré les fortes teneurs en sels nutritifs dans les eaux de surface de l'océan austral, la croissance du phytoplancton est limitée dans cette région océanique. Conformément à la loi de limitation de Liebig<sup>8</sup>, si l'un des nutriments nécessaires au plancton végétal vient à manquer, les autres nutriments sont inutiles et non consommés. C'est ce qui se passe dans la région australe, qualifiée de zone « High Nutrient Low Chlorophyll » (HNLC) [de Baar *et al.*, 1995], c'est-à-dire de zone océanique qui possède les quantités suffisantes de macronutriments (N, P, Si) nécessaires à la prospérité du phytoplancton, mais celui-ci ne les consomme pas (Figure 5) et donc ne se développe pas ou peu (Figure 6). Bien que limitées en hiver par un manque de lumière [Boyd, 2002], plusieurs études ont démontré que les faibles teneurs en phytoplancton des zones HNLC sont causées par de faibles concentrations en micronutriments dans leurs eaux de surface. Des expériences *in vitro* ont mis en évidence que le manque de fer pouvait empêcher le développement du phytoplancton dans ces régions trop éloignées des continents ou des fortes zones d'upwellings [Martin *et al.*, 1991] pour être alimentées en nutriments via le vent (poussières) et les rivières (lessivage des sols) [Fung *et al.*, 2000]. Afin de confirmer l'« hypothèse du manque de fer » de Martin [1990], une série d'expériences de fertilisation artificielle en fer *in situ* a été conduite dans le Pacifique nord, le Pacifique équatorial [Martin *et al.*, 1994; Coale *et al.*, 1996] et dans l'océan austral [Boyd *et al.*, 2000]. Ces expériences ont toutes montré que l'addition de fer augmentait la production primaire dans les zones HNLC étudiées (résumé dans Boyd *et al.* [2007]). Ce même résultat a été observé lors de fertilisation en fer naturelle durant la campagne océanographique KEOPS (« Kerguelen : compared study of the Ocean and the Plateau in Surface water ») [Blain *et al.*, 2007]. Il en a donc été déduit que les apports de ce nutriment dans les eaux HNLC tiennent un rôle fondamental dans la réaction de photosynthèse, dans les processus physicochimiques du phytoplancton, mais également dans le contrôle des cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote, du silicium et du soufre [Boyd

---

<sup>8</sup> **Loi de Liebig** : loi formulée en 1840 par Justus von Liebig et selon laquelle la croissance d'une plante est limitée par l'élément assimilable dont la concentration dans le milieu est la plus faible (notion de facteur limitant).



et al., 2007]. Des études ultérieures sur les zones HNLC ont mis en évidence des interactions plus complexes qu'une simple limitation en fer dans le développement du phytoplancton. *Brand et al.* [1983] suggérait que la limitation simultanée du zinc, du manganèse et du fer pouvait être plus sévère pour le phytoplancton que la limitation d'un seul de ces éléments. Ainsi, la co-limitation d'autres métaux pourrait jouer un rôle important dans la production primaire de l'océan austral, comme par exemple celle du fer avec le manganèse [*Middag et al.*, 2011]. De plus, le remplacement d'un élément essentiel par un autre est un phénomène fréquent dans le métabolisme de croissance du phytoplancton [*Price and Morel*, 1990; *Morel et Price*, 2003]. Ainsi, les diatomées, qui ont des exigences en fer relativement faibles, pourraient remplacer cet élément par le cuivre, également peu concentré dans les eaux de surfaces, dans certaines fonctions biochimiques lorsque ces organismes se retrouvent dans des zones océaniques limitées en fer [*Annett et al.*, 2008].



**Figure 6:** Concentration en pigment dans le phytoplancton (chlorophylle *a*, en  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), représentative de la quantité de phytoplancton se trouvant dans les eaux de surfaces océaniques (image satellitaire SeaWiFS, NASA, 2001). La croissance du phytoplancton est limitée dans l'océan austral, en comparaison avec les régions océaniques de l'hémisphère nord situées en hautes latitudes.



Le développement du phytoplancton dans l'océan austral est donc conditionné par les faibles apports extérieurs en micronutriments (ou autrement dit oligo-éléments) dans les couches euphotiques. L'importance relative de ces différents apports a été débattue dans de nombreuses études. Par exemple, de *Baar et al.* [1995] a estimé que les upwellings des eaux profondes, qui se produisent dans la partie sud du courant circumpolaire antarctique<sup>9</sup>, apporterait suffisamment de fer pour maintenir une production primaire modérée mais non pour l'augmenter. Au-dessus du plateau des Kerguelen<sup>10</sup>, le fer serait principalement apporté *i)* par diffusion verticale des nutriments des eaux profondes vers les eaux de surfaces et *ii)* par mélange convectif des eaux profondes et de surfaces se produisant en hiver par l'action de vents forts [*Blain et al.*, 2007]. L'apport majeur en fer dissous des zones subantarctiques de l'Australie se ferait par le transport d'Ekman<sup>11</sup> d'eaux venant du sud [*Ellwood et al.*, 2008], tandis qu'au sud-est de la Tasmanie, les sources prédominantes seraient l'atmosphère, l'advection latérale et les processus de recyclage des nutriments par reminéralisation [*Bowie et al.*, 2009]. *Cassar et al.* [2007] a comparé le taux de production net de matière organique observé dans l'océan austral à la quantité de fer apportée par l'atmosphère que son modèle estimait. Il en a alors déduit que la production primaire serait proportionnelle au dépôt atmosphérique dans l'océan austral. Malgré les doutes soulevés sur cette étude par *Boyd and Mackie* [2008], le fer atmosphérique serait donc l'une des principales sources qui contrôlerait le développement du phytoplancton dans cette région [*Cassar et al.*, 2008]. Cette hypothèse a en partie été confirmée par l'analyse des bulles d'air piégées dans les carottes glacières arctiques et antarctiques : pendant la dernière glaciation (entre -120 000 et -10 000 ans), des pics de concentrations en particules

---

9 **Courant circumpolaire antarctique** : courant marin de l'océan austral qui coule vers l'est (car emporté par les vents d'ouest) et de façon giratoire autour de l'Antarctique, entre la zone subtropicale (35°-38°S) et la zone subpolaire australe (60°-65°S). C'est le flux le plus important d'eau sur la planète, qui relie les océans Indien, Pacifique Sud et Atlantique Sud.

10 **Plateau de Kerguelen** : continent submergé de plus de 2200 km de long dont une petite portion se trouve au-dessus du niveau de la mer et qui constitue les îles Kerguelen.

11 **Transport d'Ekman** : déplacement horizontal des couches d'eaux superficielles de l'océan par la friction du vent à la surface. La force de Coriolis dévie la trajectoire de ces couches de surface vers la gauche dans l'Hémisphère sud créant ainsi la spirale d'Ekman: la déviation est propagée vers le bas par viscosité et on obtient alors un transport moyen des masses d'eau hors de l'axe des vents de surface.

atmosphériques ont été observés lorsque les teneurs de CO<sub>2</sub> étaient particulièrement faibles (~ 190 ppm) [Houghton et al., 2001]. Constatant cette corrélation et suspectant que la production primaire de l'océan austral était limité par les apports de fer, Martin [1990] fit l'hypothèse que l'apport de particules atmosphériques, plus important durant la dernière période glaciaire [Mahowald et al., 1999; Albani et al., 2011], avait stimulé de manière plus vigoureuse la pompe biologique dans cette zone océanique. Par la suite, de nombreux modèles ont montré que l'apport de fer atmosphérique dans l'océan austral aurait pu être responsable des faibles concentrations de CO<sub>2</sub> atmosphérique lors de la dernière glaciation, mais seulement en partie [Watson et al., 2000; Martinez-Garcia et al., 2011]. Par conséquent, les variations du dépôt atmosphérique dans l'océan austral peuvent provoquer des changements de la biologie marine, et donc modifier les puits de carbone océanique. Dans les zones HNLC, les cycles saisonniers d'autres facteurs limitant la production primaire, comme la lumière ou même le silicium [Boyd, 2002], sont à prendre en considération puisqu'ils permettraient de rendre plus ou moins important le caractère limitant de l'apport actuel de nutriments par l'atmosphère [Mackie et al., 2008].

#### **4. L'impact atmosphérique dans l'océan austral**

Les apports atmosphériques de nutriments dans les eaux de surface océaniques se font par dépôt d'aérosols présents dans les basses couches de l'atmosphère. Ces derniers sont transportés dans les masses d'air, de leur zone source vers les océans. En fonction de leur origine, qui peut être terrigène, marine ou anthropique, et de leur transport dans l'atmosphère, les aérosols minéraux sont de composition chimique, de distribution en taille et de répartition géographique très variés. Leurs flux d'émissions globales, ainsi que celui des sels de mer, sont présentées dans le Tableau 1. Seules les poussières désertiques et les particules d'origine anthropique sont susceptibles d'apporter de

nouveaux nutriments dans les eaux océaniques éloignées de leurs sources.

**Tableau 1:** Estimation des émissions globales des poussières désertiques, industrielles et des sels de mer dans l'atmosphère pour l'année 2000 [IPCC, 2001].

Type d'aérosols	Source	Flux global (Tg.an <sup>-1</sup> )
Poussières désertiques	Sols arides et semi-arides	2150
Sels de mer	Embruns marins	3340
Poussières industrielles	Activités humaines	100

Les poussières naturelles terrigènes sont produites épisodiquement par érosion éolienne de la surface de la terre dans les régions arides et semi-arides du globe [Mahowald *et al.*, 2005 ; Prospero *et al.*, 2002]. La friction du vent<sup>12</sup> sur un sol érodable, c'est-à-dire un sol sec et dépourvu de végétation, entraîne un flux horizontal de particules de tailles moyennes (entre 50 µm et 200 µm, Rajot *et al.* [2012]) qui cassent les agrégats de sol quand elles retombent à la surface : c'est le processus de bombardement ou « saltation » [Shao and Raupach, 1993]. Les agrégats de sol sont constitués de petites particules maintenues entre elles par des forces de cohésion de type électrostatique [Rajot *et al.*, 2012]. De la saltation résulte la libération, et donc la génération, de ces petites particules présentes dans les agrégats, qui pourront alors être soulevées à leur tour par le vent et créer un flux vertical de poussières pouvant être entraînées dans la couche limite atmosphérique<sup>13</sup> : c'est le processus de « sandblasting » [Gillette, 1977 ; Gomes *et al.*, 1990]. Les émissions d'aérosols désertiques dépendent de plusieurs facteurs environnementaux très variables dans l'espace et le temps comme la vitesse de friction du vent, la couverture végétale du sol, son

---

12 **Friction du vent** : le frottement produit une force de friction à la surface des sols, de direction opposée à celle du vent. La friction ralentit donc la vitesse du vent près des surfaces.

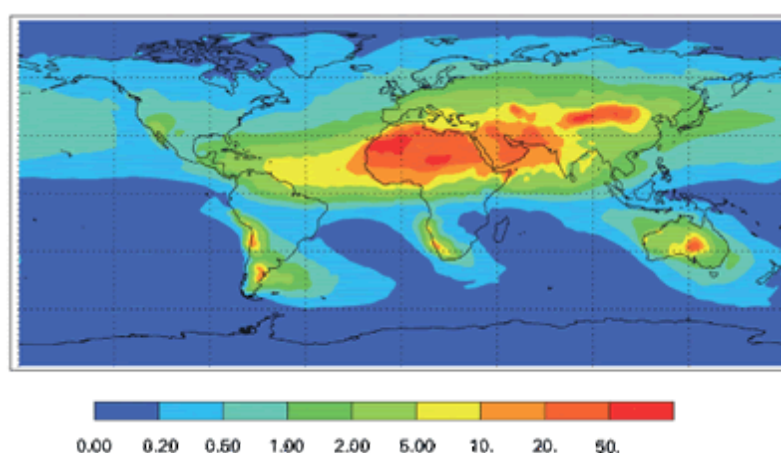
13 **Couche limite atmosphérique** : définie comme la partie de la troposphère sous l'influence directe de la surface terrestre (continents et océans) à l'échelle de la journée. Des transferts d'énergie ont continuellement lieu entre ces deux milieux, ce qui fait varier l'épaisseur de la couche limite (allant de la surface à 1 km d'altitude en moyenne) en fonction de l'énergie reçue.

humidité, sa texture ou encore la rugosité de la surface (e. g. *Tegen et Fung*, [1994] ; *Alfaro* [2007] ; *Shao et al.* [2011]). Il existe une vitesse de vent seuil au-delà de laquelle la saltation a lieu. Cette vitesse est fonction de la taille des particules et de la présence d'éléments non érodables sur la surface, comme par exemple les cailloux ou la végétation [*Marticorena et Bergametti*, 1995 ; *Alfaro et al.*, 1997]. Enfin, les flux d'émissions de poussières et la nature de ces particules dépendent de la composition minéralogique du sol dont elles sont issues [*Gillette*, 1979, *Claquin et al.*, 1999].

Le temps de résidence des particules atmosphériques, avant qu'elles ne se déposent, dépend de leur taille et des conditions météorologiques rencontrées pendant leur transport. Généralement, les grosses particules d'un diamètre supérieur à 10 $\mu$ m retombent rapidement par sédimentation près de leurs zones émettrices: leur temps de résidence dans l'atmosphère est estimé à quelques heures [*Tegen et Fung*, 1994]. Les fines particules (diamètre inférieur à 10 $\mu$ m) restent en suspension dans l'atmosphère pendant plusieurs jours et peuvent être transportées sur de très grandes distances, jusqu'à plusieurs milliers de kilomètres [*Ginoux et al.*, 2001], avant d'être abattues par les précipitations [*Mahowald et al.*, 2005; *Jickells et al.*, 2005]. *Fan et al.* [2006] estiment que 80% du dépôt atmosphérique sur l'océan mondial se fait par voie humide. Dans les zones océaniques éloignées des sources de poussières, le dépôt humide, qui correspond à l'abattement de particules atmosphériques piégées par les précipitations, sera donc privilégié par rapport au dépôt sec (sédimentation) [*Tegen et Fung*, 1994; *Gao et al.*, 2003, *Hand et al.*, 2004].

Aujourd'hui, le dépôt d'aérosols dans l'hémisphère sud est beaucoup plus faible que dans l'hémisphère nord. En s'appuyant sur les modèles atmosphériques globaux de *Prospero* [1996], *Ginoux et al.* [2001], *Zender et al.* [2003] et *Jickells et al.* [2005] (Figure 7), *Mackie et al.* [2008] estiment que la proportion du dépôt de poussières dans les régions océaniques est de plus de 80% pour l'hémisphère nord, et par conséquent inférieure à 20% pour l'hémisphère sud. Cette différence

est expliquée par le fait que *i)* la surface occupée par les continents entre les latitudes 30° et 70° est environ 8 fois plus grande dans l'hémisphère nord que dans le sud [Mackie *et al.*, 2008] et que *ii)* le taux d'émission des particules est beaucoup plus faible dans l'hémisphère sud [Prospero *et al.*, 2002; Ridgwell, 2002] par rapport au nord, dont les sources émettent continuellement des poussières et en plus grande quantité [Washington *et al.*, 2003]. Par conséquent, l'océan austral, éloigné de toutes ses sources de poussières, reçoit un dépôt atmosphérique plus faible [Fung *et al.*, 2000; Ridgwell, 2002; Jickells *et al.*, 2005; Mahowald *et al.*, 2009; Okin *et al.*, 2011].



**Figure 7:** Estimation du dépôt moyen de poussières atmosphériques en  $g \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$  [Jickells *et al.*, 2005].

L'imagerie satellitaire a permis d'identifier les zones majeures d'émission de particules dans l'hémisphère sud [Prospero *et al.*, 2002] : l'Australie, l'Afrique du sud et l'Amérique du sud (cf Figure 7 et Figure 8). En Australie, les sources les plus conséquentes sont situées dans le bassin du lac Eyre (Figure 8a). Les poussières émises dans cette région vont être transportées *offshore*, principalement vers le sud-est ou le nord-ouest [Mackie *et al.*, 2008]. La première trajectoire, plus active dans le transport des aérosols, amène les particules atmosphériques vers le secteur pacifique sud de l'océan austral. Dans le deuxième cas, les aérosols atteignent l'océan indien tropical. En

Afrique du sud<sup>14</sup>, deux sources persistantes ont été observées dans le bassin du Kalahari: *i*) au nord-est, le lac asséché de Makgadikgadi (21°S, 26°E) au Botswana, et *ii*) au nord-ouest, le lac asséché d'Etosha (18°S, 16°E) en Namibie [Prospero *et al.*, 2002] (Figure 8b). Le sud du Kalahari pourrait également générer des taux d'aérosols comparables à ceux des principales sources du globe (comme les déserts du Sahara et du Gobi par exemple) [Bhattachan *et al.*, 2012]. La majorité des poussières produites en Afrique du sud sont transportées vers l'océan indien aux alentours des 35°S [Tyson *et al.*, 1996], mais jusqu'à 30% de leurs trajectoires pourraient aller au-delà des 40°S dans l'océan austral [Bhattachan *et al.*, 2012]. En Amérique du sud, Prospero *et al.* [2002] ont observé que les principales sources d'aérosols se situent dans l'Altiplano<sup>15</sup> en Bolivie (20°S, 67°W), dans les provinces de Neuquén, Rio Negro et Santa Cruz en Patagonie<sup>16</sup> (entre 38°S et 55°S) et le long des flancs de la Cordillère des Andes en Argentine (27°S-34°S, 67°W-70°W) (Figure 8c). Des émissions de poussières ont également été observées en Terre de feu (~ 54°S) [Gasso *et al.*, 2010], archipel à l'extrémité sud-est de l'Argentine. Les apports patagoniens de fer atmosphérique présenteraient une bonne corrélation avec les concentrations de chlorophylle-a observées par SeaWiFS<sup>17</sup> dans la partie atlantique sud de l'océan austral [Erickson-III *et al.*, 2003] : ils pourraient donc influencer le développement récurant du phytoplancton dans ce secteur [Johnson *et al.*, 2011]. Dans leur modèle de « répartition des sources », Mahowald *et al.* [2007] estimèrent que la région indienne de l'océan austral (étudiée ici) recevrait majoritairement des aérosols émis de l'Amérique du sud, et plus particulièrement de la Patagonie [Li *et al.*, 2008], mais de nouvelles recherches tendent à modifier ce résultat au profit de l'Afrique du sud (Mahowald *et Albani*, *communication personnelle*). De plus, Li *et al.* [2008] a montré que la partie de l'océan indien comprise entre les

---

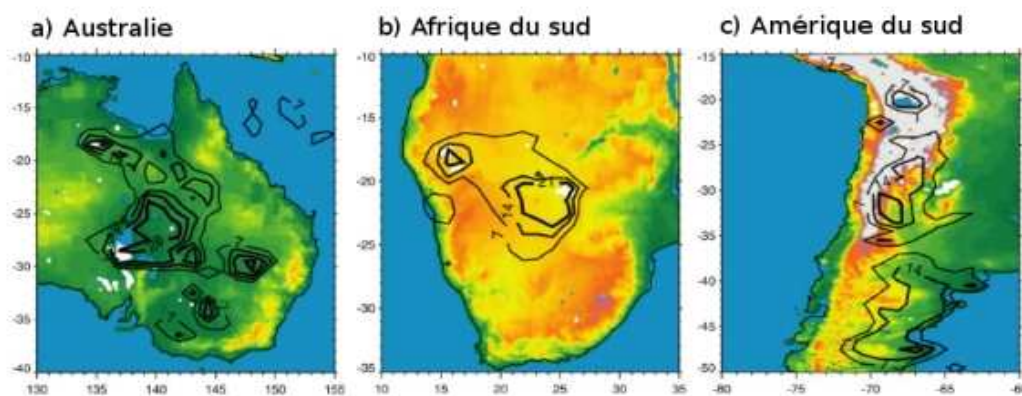
14 Il ne s'agit pas du pays mais la partie sud du continent africain ici, c'est-à-dire la partie qui se trouve dans l'hémisphère sud.

15 **Altiplano** : plaine d'altitude située au cœur des Cordillères des Andes.

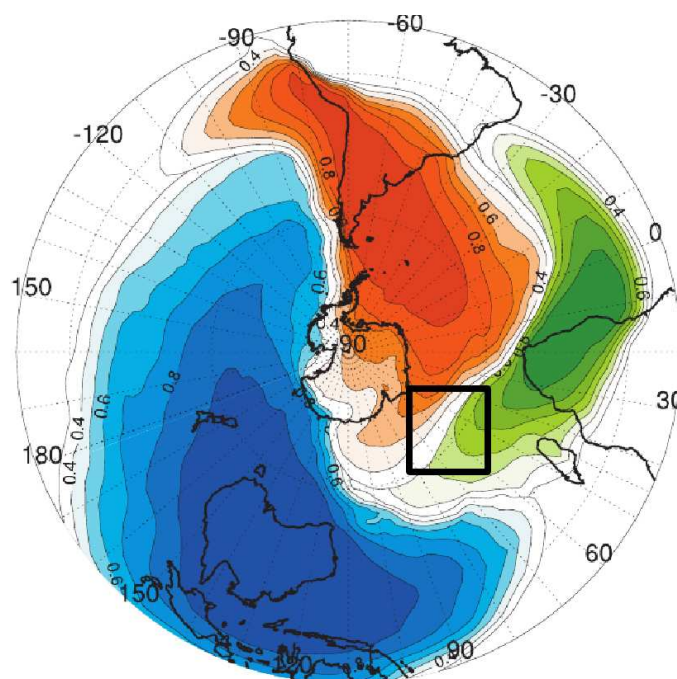
16 **Patagonie**: région de la partie sud de l'Amérique du Sud s'étendant principalement en Argentine.

17 **SeaWiFS**: abréviation de Sea-Viewing Wide Field-of-view Sensor. Instrument embarqué sur le satellite GeoEye's OrbView-2, qui a pour but d'observer la couleur de l'océan. Cette couleur varie entre 400 et 700 nm en fonction des concentrations de Chlorophylle et d'autres plantes pigmentées qui se trouvent dans l'eau.

longitudes 40 et 60, région où se trouve les îles de Kerguelen et de Crozet, recevrait un mélange de poussières de ces deux sources mais dont les contributions respectives sont encore mal définies (Figure 9).



**Figure 8:** Sources de poussières a) en Australie, b) en Afrique du sud et c) en Amérique du sud. Figure adaptée de Prospero et al. [2002].



**Figure 9:** Contribution relative des trois sources majeures de dépôt atmosphérique dans l'océan austral. Les zones rouge, verte et bleu représentent respectivement les contributions de l'Amérique du sud, de l'Afrique du sud et de l'Australie. Le carré noir désigne la zone océanique australe indienne étudiée ici, à savoir la région des îles Kerguelen et de Crozet, pour laquelle l'origine du dépôt est encore mal déterminée. Figure (sans carré) issue de Li et al. [2008].

La part du dépôt atmosphérique dans le budget global d'apport de nutriments des eaux de surface est difficile à déterminer de par son caractère épisodique et saisonnier [Bowie *et al.*, 2009]. Vient s'ajouter à cela le fait que la fraction biodisponible des métaux traces pour le phytoplancton, ou autrement dit la part de ces métaux réellement utilisable dans le métabolisme du plancton, reste peu connue à l'heure actuelle. La biodisponibilité des métaux traces est couramment assimilée à leur fraction soluble dans le dépôt, puisque la biodisponibilité est difficilement mesurable directement (e. g. Shi *et al.* [2012]). En réalité, le phytoplancton n'utiliserait qu'une partie seulement de ces métaux solubles [Visser *et al.*, 2003] : cette approche n'est donc pas totalement juste, mais il n'existe pas de meilleur proxy pour le moment. La fraction soluble est exprimée par la solubilité, grandeur égale à la concentration des métaux solubles dans un échantillon divisée par leur concentration totale. La solubilité dépend de plusieurs facteurs comme l'origine des particules atmosphériques, leur composition chimique, leur temps de transport dans l'atmosphère et les interactions qu'elles subissent pendant leur transport, comme par exemple les réactions photochimiques, les cycles nuageux ou encore les complexations organiques (e. g. Zhuang *et al.* [1992] ; Pruppacher *et Jaenicke* [1995] ; Gieray *et al.* [1997], Desboeufs *et al.* [2001], [2005] ; Kieber *et al.* [2003], Chen *et Siefert* [2004], Baker *et Jickells* [2006], Journet *et al.* [2008] ; Paris *et al.* [2010], [2011] ; Shi *et al.* [2012]). Le type d'échantillon collecté (aérosol, pluie, neige) et l'approche expérimentale utilisée pour déterminer la solubilité des métaux qu'ils contiennent (filtration des pluies pendant ou après l'échantillonnage, utilisation de différentes solutions d'extraction de la partie soluble des aérosols, pH de ces solutions, protocoles d'attaque acide de la partie insoluble...) sont également susceptibles de faire varier les valeurs de cette grandeur [Sarhou *et al.*, 2003 ; Baker *et Croot*, 2010 ; Heimburger *et al.*, en révision], mais un effort de la communauté scientifique est fait actuellement pour réduire ces biais analytiques [Buck *et Paytan*, 2012]. La solubilité est donc une grandeur encore mal déterminée aujourd'hui et ses valeurs, que l'on trouve dans la littérature, sont très



variables comme l'illustre le Tableau 2 (ce tableau présente les solubilités de différents éléments qui entrent dans le métabolisme du phytoplancton, à savoir le fer [Martin, 1990], le cobalt [Saito et al., 2002], le zinc [Morel et al., 1991], le nickel [Price and Morel, 1991], le manganèse [Middag et al., 2011] et le cuivre pour les zones limitées en fer [Annett et al., 2008]). La même tendance est également observée pour d'autres éléments, comme par exemple l'aluminium (entre 0,1 et 90%) (e. g. Lim et Jickells [1990] ; Losno et al. [1993] ; Lim et al. [1994] ; Baker et al. [2006] ; Jickells et al. [1995] ; Desboeufs et al. [2001] ; Buck et al. [2010b]) ou le plomb (e. g. Losno [1989] ; Lim et Jickells [1990] ; Lim et al. [1994] ; Guieu et al. [1997] ; Hsu et al. [2010]).

**Tableau 2:** Solubilités du fer, manganèse, nickel, cobalt, cuivre et zinc, mesurées dans différents types d'échantillons (pluies, aérosols, neige) ou estimées par modèle, pour différentes régions du globe (liste non exhaustive).

Localisation	Publication	%Fe	%Mn	%Ni	%Co	%Cu	%Zn
<i>Pluies</i>							
Irlande	Lim et al., 1994						94 – 98
Ecosse	Jickells et al., 1992		48 – 83			8 – 46	0 – 24
France	Colin et al., 1990	17					95
Corse	Losno et al., 1988						15 – 99
Corse	Lim et al., 1994					16 – 80	
Méditerranée	Losno 1989 (thèse)	< 0,1 – 36	35 – 90			9 – 88	18 – 100
Méditerranée	Guieu et al., 1997	0 – 27	35 – 91	22 – 94	50	50 – 92	38 – 98
Méditerranée	Ozsoy and Saydam, 2001	10					
Méditerranée	Theodosi et al., 2010	0 – 41	43 – 95	33 – 85		40 – 96	31 – 93
USA	Gatz and Chu, 1986					90	96
USA	Zhuang et al., 1992	12 – 21					
USA	Kieber et al., 2001	26					
USA	Kieber et al., 2003	17					
Atlantique nord	Buck et al., 2010	4 – 40					
Atlantique nord	Lim et al., 1994					76 – 92	94 – 98
Atlantique nord	Kieber et al., 2003	16 – 48					
Atlantique nord-équateur	Lim and Jickells 1990						99
Pacifique nord	Zhuang et al., 1992	12 – 21					
<i>Aérosols</i>							
Pacifique nord	Zhuang et al., 1992	56					
Atlantique nord	Chen and Siefert, 2004	3 – 32					
Atlantique nord	Baker et al., 2006	2 – 54					
Atlantique nord	Buck et al., 2010	3 – 47	2 – 88				
Atlantique équatorial	Chen and Siefert, 2004	50					
Atlantique nord et sud	Baker et al., 2006	1 – 54	13 – 98				
Atlantique sud	Zhu et al., 1997	4 – 17					
Océan indien nord	Witt et al., 2010	10 – 90		> 50		> 50	> 50
Mer de Chine	Hsu et al., 2010	3 – 13	37 – 61	9 – 43	24 – 48	39 – 63	66 – 100
<i>Neige</i>							
Antarctique	Edwards and Sedwick, 2001	9 – 89					
Groenland	Laj et al., 1997	40					
<i>Modèle</i>							
global	Jickells and Spokes, 2001	1 – 2					
global (dépôt sec)	Fan et al., 2006	4.6					
global (dépôt humide)	Fan et al., 2006	17					
océan austral	Baker and Croot 2010	0,2 – 100					

## 5. Objectifs de la thèse.

L'une des priorités actuelles dans la compréhension des cycles biogéochimiques de l'océan austral, et donc dans le cycle du carbone, est l'étude du dépôt atmosphérique tenant compte des questions relatives à la solubilité des aérosols et à leur biodisponibilité. Pour cela, des observations *in situ* sont requises afin d'améliorer nos connaissances [Mackie *et al.*, 2008; Boyd and Mackie, 2008; Cassar *et al.*, 2008; Mahowald *et al.*, 2009; Bowie *et al.*, 2009]. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse, qui a pour but l'étude du dépôt atmosphérique de métaux traces sur l'océan austral. Il s'organise autour de trois grands thèmes:

1. Le flux de dépôt dans la zone océanique australe
2. L'identification des sources de ce dépôt
3. La biodisponibilité des éléments traces présents dans le dépôt.

Ces thèmes se déclinent en questions scientifiques ci-dessous:

1. Quel est le flux de dépôt et la composition chimique des poussières atmosphériques qui atteignent l'océan austral indien? Ce flux est-il en accord avec les prédictions des modèles atmosphériques globaux actuels et avec le peu d'observations documentées dans la littérature pour cette région? Quelle est l'importance de l'apport atmosphérique de nutriments, et notamment de fer, dans ces eaux HNLC recevant un faible dépôt atmosphérique ?
2. Quelles sont les différentes sources de ce flux ? Quels traceurs et méthodes peuvent être mis en place afin d'identifier ces sources ?
3. Quelle est la partie biodisponible de ce flux pour l'écosystème marin?

Le programme FLATOCOA (FLux ATmosphérique d'Origine Continentale sur l'Océan Austral), soutenu par l'IPEV, a été conçu pour répondre à ces problématiques. Il a permis d'échantillonner des retombées atmosphériques sur trois sites différents entre fin 2008 et fin 2010: deux aux îles

Kerguelen et un à Crozet. Des échantillons d'aérosols, de sols et de pluies ont également été collectés sur les îles Kerguelen uniquement. Ce programme fait partie intégrante du projet international SOLAS (Surface Ocean - Lower Atmosphere Study), dont le but est de comprendre les interactions biogéochimiques et physiques entre l'atmosphère et l'océan. L'objectif final de ce projet est de connaître et de quantifier le rôle des interactions atmosphère-océan dans la régulation du climat et du changement climatique.

***Encadré : Condition climatique des îles Kerguelen et de Crozet***

L'archipel des Kerguelen (48°35'S - 49°54'S; 68°43'E – 70°35'E) et l'île de Crozet (45°95'S - 46°50'S; 50°33'E - 52°58'E) constituent deux des cinq districts du territoire des Terres Australes et Antarctiques Françaises (TAAF). Placées dans la zone subantarctique de l'hémisphère sud et en dessous de l'océan indien, ces îles présentent un climat de type océanique relativement froid, humide et extrêmement venteux. Les variations climatiques saisonnières y sont peu marquées et la température moyenne annuelle peu élevée ( $4,5 \pm 6$  °C). Ces îles sont balayées par un flux permanent de vents très forts soufflants en rafales et de secteur privilégié sud-ouest à nord-ouest. D'après les données météorologiques de la station Météo France installée aux îles Kerguelen, la vitesse moyenne du vent est de  $34 \text{ km.h}^{-1}$  avec des rafales pouvant atteindre les  $162 \text{ km.h}^{-1}$  pour les années 2008-2009. Ces vents forts, nommés “quarantièmes rugissantes” et “cinquantièmes hurlantes” par les marins fréquentant ces eaux, sont créés essentiellement par le fait qu'il y ait moins de terres émergées dans l'hémisphère sud par rapport à l'hémisphère nord. En effet, ne trouvant sur leur passage que la Patagonie et la péninsule Antarctique, les vents de la zone australe ont peu d'interactions avec les sols: les vents engendrés par les dépressions sont donc plus forts et leur vitesse de déplacement est augmentée.



## **Chapitre I :**

**Mesure direct du flux de dépôt de  
l'aluminium, du fer et du cobalt  
aux îles Kerguelen.**

## **1. Introduction du chapitre I**

Le cycle de l'aérosol minéral de l'hémisphère sud et sa contribution dans les cycles biogéochimiques de l'océan austral sont encore très peu documentés dans la littérature actuelle. Les données issues d'observations atmosphériques, qu'elles soient quantitatives ou qualitatives, y sont rares, ce qui pose problème dans la validation des modèles de dépôt de poussières pour cette région océanique.

Comme mentionné dans l'introduction, l'océan austral reçoit un faible dépôt atmosphérique d'origine continentale puisque *i)* l'hémisphère sud est largement recouvert par les océans, et donc contient peu de sources continentales d'aérosols par rapport à l'hémisphère nord, et que *ii)* l'océan austral est éloigné de ses sources continentales, qui sont moins émettrices que celles de l'hémisphère nord. Néanmoins, cet océan est suspecté jouer un rôle indispensable dans la régulation du climat, étant donné que celui-ci serait l'un des puits majeurs de carbone sur Terre grâce au développement du phytoplancton dans ses eaux de surface. L'étude du dépôt atmosphérique, source de micronutriments pour le plancton, est donc d'un intérêt particulier dans cette région, et d'autant plus que cette zone océanique caractérisée de « HNLC » est susceptible d'avoir une réponse biogéochimique importante lors d'apports de poussières atmosphériques.

Ce chapitre I présente les premiers résultats que j'ai obtenu durant ma thèse et qui ont fait l'objet d'une première publication (article I) intitulée « Direct measurements of atmospheric iron, cobalt and aluminium-derived dust deposition at Kerguelen Islands ». Ici, nous nous intéressons aux échantillons de dépôt atmosphérique et d'aérosols collectés aux îles Kerguelen sur l'un des sites de prélèvements : le site de « Jacky » (J). Les échantillons ont été prélevés début 2005 au cours de la campagne de terrain KEFREN (Kerguelen: Erosion and Fallout of tRace Elements and Nitrogen) et entre fin 2008 – fin 2010 lors de la campagne FLATOCOA (FLux ATmosphérique d'Origine Continentale sur l'Océan Austral). Les dispositifs de collecte de ces échantillons, les protocoles

d'échantillonnage et ceux de lavage du matériel utilisé seront décrits de manière détaillée dans la partie « Methodology » de l'article I.

Le site de « Jacky » est le seul à avoir combiné l'échantillonnage, avec un pas de temps identique, du dépôt atmosphérique et des concentrations d'aérosols présents dans les basses couches de l'atmosphère. Les concentrations dans le dépôt atmosphérique ont été analysées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) pour l'aluminium, le fer, le sodium et le magnésium, et par HR-ICP-MS (High resolution – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) pour le cobalt (les deux appareils sont placés en salle blanche ISO 5, cf Annexe 3 pour la classification ISO). Les teneurs en aluminium, sodium et magnésium présents dans les échantillons d'aérosols prélevés sur filtres polycarbonates ont été déterminées par spectrométrie à fluorescence X (SFX). Le titane a également été analysé dans les échantillons de dépôt (ICP-AES) et dans des échantillons de sols (SFX), collectés autour du site de prélèvement, afin de discriminer l'hypothèse d'une contamination locale du dépôt par les sols.

## **2. Présentation des appareils analytiques utilisés**

### **2.1. L'ICP-AES**

L'ICP-AES (Perkin Elmer Optic 3000, remplacé par le Spectro ARCOS au cours de ma thèse) est la combinaison d'une flamme plasma, source d'atomes et d'ions, et d'un spectromètre d'émission atomique. Cette technique d'analyse élémentaire s'applique à des solutions pouvant contenir des suspensions solides inférieures au micron. Un volume de chaque échantillon est prélevé par un passeur automatique et une pompe péristaltique, puis dispersé en très fines gouttelettes à l'aide d'un nébuliseur de type ultrasonique (*CETAC*) qui les dissolvate. Ces gouttelettes sont dirigées vers la



flamme plasma (8000 K) qui vaporise, atomise puis ionise en partie tous les éléments présents dans le prélèvement. Les atomes et les ions formés dans la flamme et se trouvant dans des états excités se désexcitent en émettant un spectre de photons caractéristique à chaque élément et avec une intensité proportionnelle à la concentration de l'élément. Ce sont ces photons qui sont observés par l'intermédiaire de l'interface ICP-AES. Dans le spectromètre, les photons sont séparés en fonction de leur longueur d'onde puis détectés simultanément en produisant un signal exprimé en coups par seconde (cps). Chaque élément analysé possède plusieurs raies d'émissions plus ou moins intenses et plus ou moins interférées par les raies spectrales d'autres éléments ou par des molécules qui se forment dans la flamme plasma. Un ensemble de raies connues, fournies par le constructeur en fonction de leur intensité et de leurs interférents (les raies sont classées par ordre croissant, la raie la plus intense et la moins interférée étant placée en première position), doit donc être choisi pour chaque élément afin de déterminer sa concentration le plus justement possible.

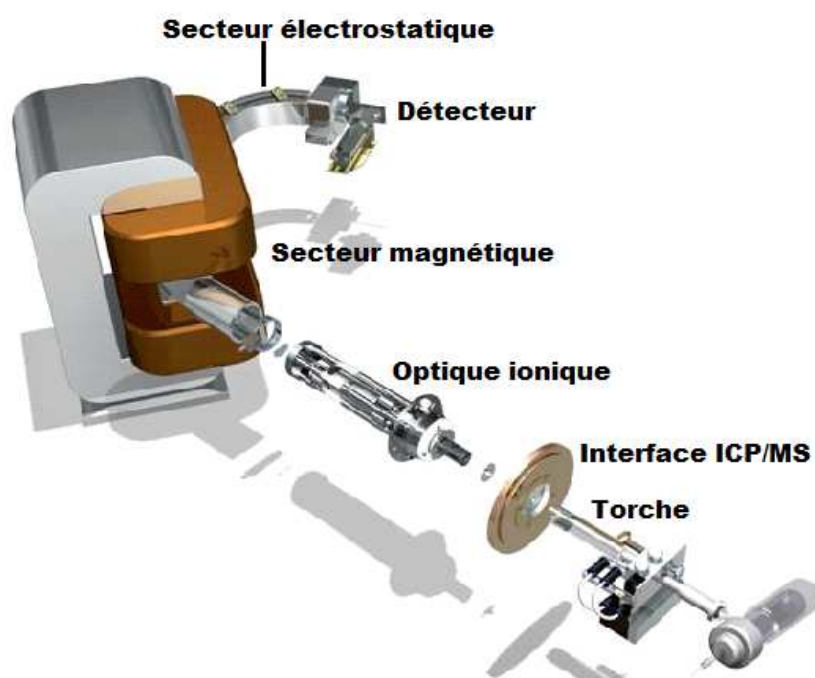
## **2.2. La HR-ICP-MS**

La HR-ICP-MS (Element 2, *ThermoFisher Scientific*; Figure I-1), est la combinaison d'une flamme plasma d'argon, source d'ions, et d'un spectromètre de masse qui va séparer les ions formés dans la flamme en fonction de leur charge et de leur masse. Cette technique permet de déterminer les concentrations élémentaires d'un échantillon initialement présent sous forme liquide en solution. Comme pour l'ICP-AES, l'échantillon prélevé est transformé en spray d'aérosols par un nébuliseur. Ici, la sélection des plus fines gouttelettes s'est faite par l'utilisation d'une chambre de nébulisation de type cyclonique : la force centrifuge des particules entraînées par le gaz d'argon et qui circulent dans la chambre dans un mouvement de rotation rapide permet aux petites gouttelettes de plus faible inertie de pénétrer dans la torche tandis que les grosses particules viennent heurter les parois de la chambre pour y être ensuite évacuées. Les ions formés dans le plasma sont échantillonnés à

l'interface ICP-MS, constitué de deux cônes en Nickel appelés respectivement échantillonneur (sampler) et écreteur (skimmer). Ces ions sont dirigés vers le spectromètre de masse. Les ions positifs sont accélérés et focalisés dans une optique ionique. L'analyseur de masse, composé d'un secteur magnétique suivi d'un secteur électrostatique, sélectionne ces ions positifs en fonction du rapport de leur masse sur leur charge ( $m/z$ ). Finalement les ions sont comptés par un détecteur SEM (« Scattered Electron Multiplier ») pour donner un signal en cps proportionnel à la concentration de l'isotope analysé dans l'échantillon. L'Element 2 permet de travailler sur trois résolutions différentes ( $m/\Delta m$ ), à savoir la basse (300), la moyenne (4000) et la haute résolution ( $>10000$ ). Les moyenne et haute résolutions permettent d'analyser la plupart des isotopes du tableau périodique affranchis de leurs interférences avec les ions moléculaires. Cette séparation est particulièrement utile pour analyser les métaux de la première ligne de transition et les terres rares (cf chapitre III).

### **2.3. La SFX**

Les analyses en SFX ont été réalisées par Rémi Losno (filtres aérosols) et par Ambroise Quesneturin (sols) lors de son stage de licence 3<sup>ème</sup> année. La fluorescence X (PanAnalytical 2400 et Panalytical MiniPal) est une technique basée sur l'excitation des électrons de cœur d'un atome par des photons X générés par le spectromètre et absorbés par l'atome. Les électrons de cœur reçoivent des photons d'énergie suffisante pour qu'ils soient éjectés à l'extérieur de l'atome. Les lacunes électroniques, alors formées au sein des couches de cœur, sont immédiatement comblées par la désexcitation des électrons provenant de couches supérieures en émettant le rayonnement de fluorescence. Ce rayonnement X est caractéristique de l'élément analysé dans un échantillon et sa mesure permet une analyse quantitative élémentaire de l'échantillon.



**Figure I-1:** Schéma de la partie ICP (torche) et du spectromètre de masse de la HR-ICP-MS (source: Harward Manual, Element 2, ThermoFisher).

### 3. Article<sup>18</sup>

18 La numérotation originelle (1, 2, 3...) des figures et des tableaux au sein d'un article a été conservée. Néanmoins, pour les différencier des autres figures et tableaux qui ne font pas partis des articles scientifiques que j'ai rédigé, la notation A (A1 pour le premier article, A2 pour le deuxième...) précédant leur numéro a été ajoutée dans leur légende.

## **Article I :**

### **Direct measurements of atmospheric iron, cobalt and aluminium-derived dust deposition at Kerguelen Islands.**

A. Heimbürger<sup>1</sup>, R. Losno<sup>1</sup>, S. Triquet<sup>1</sup>, F. Dulac<sup>1,2</sup>, N. Mahowald<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, Université Paris7 Denis Diderot, Université Paris Est-Créteil, UMR CNRS 7583, F-94010 Créteil Cedex, France

<sup>2</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-Saclay 701, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>3</sup> Department of Earth and Atmospheric Sciences, Cornell University, Ithaca, NY, 14853, USA

Article soumis le 18 Janvier 2012.

Accepté pour publication le 20 Octobre 2012

dans GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES.

DOI : 10.1029/2012GB004301

#### **Mots-clefs :**

Océan Austral, dépôt atmosphérique, coefficient d'abattement, poussière minérale, micronutriments.

#### **Résumé en français :**

Le dépôt atmosphérique est l'une des sources majeures de nutriments qui apportent des métaux à l'état de trace aux écosystèmes marins éloignés de ces sources. Dans cette étude, le dépôt atmosphérique total et les concentrations de l'aérosol crustal ont été échantillonnés aux îles

Kerguelen (49°18'S; 70°07'E), situées dans l'océan austral, au début de l'année 2005 puis continuellement pendant 2 ans en 2009-2010. Les résultats obtenus ont montré que les concentrations de poussières atmosphériques et de métaux traces sont très faibles dans cette région océanique, mais que les flux de dépôt sont plus élevés qu'escomptés. Le flux moyen de dépôt total de poussières, dérivé des mesures faites sur l'aluminium, est égal à  $659 \mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$ . Le fer et le cobalt, qui ont été échantillonnés et mesurés en même temps que l'aluminium, ont des flux de dépôt respectifs égaux à  $9 \mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$  ( $520 \text{ nmol m}^{-2} \text{j}^{-1}$ ) et  $0.014 \mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$  ( $0.24 \text{ nmol m}^{-2} \text{j}^{-1}$ ). Les rapports de ces flux sur celui de l'aluminium correspondent aux rapports élémentaires crustaux, à savoir 0.54 et  $2.6 \cdot 10^{-4}$  respectivement. Le dépôt de poussières mesuré aux Kerguelen est relativement en bonne adéquation avec ceux estimés par les modèles atmosphériques actuels, mais il suggère que les précédents calculs de dépôt, estimé indirectement à partir de mesures de terrain, sont plus faibles d'un facteur 20 pour la région. Les résultats de nos observations et modèle montrent que les poussières atmosphériques sont transportées au-dessus de la couche limite atmosphérique de l'océan austral, et donc que les concentrations de particules collectées à la surface des sols ou de l'océan ne sont pas représentatives des aérosols présents dans toute la colonne troposphérique. En effet, grâce à l'utilisation des concentrations mesurées à la surface, nous avons calculés des coefficients d'abattement très élevés, amenant à la conclusion que la déduction du dépôt atmosphérique à partir des concentrations de surface est inappropriée dans les zones océaniques éloignées des zones de poussières.

### **Abstract :**

Atmospheric deposition is one of the major sources of nutrients bringing trace metals to remote marine biota. In this study, total atmospheric deposition and crustal aerosol concentrations were monitored at Kerguelen Islands (49°18'S; 70°07'E) in the Southern Ocean during a short campaign

in early 2005 and then continuously for about 2 years (2009-2010). Results show very low levels of atmospheric dust and trace metals concentrations but higher deposition fluxes than expected. The averaged total dust deposition flux as derived from Al deposition measurements is  $659 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Simultaneously measured Fe and Co deposition fluxes are respectively  $29 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  ( $520 \text{ nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) and  $0.014 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  ( $0.24 \text{ nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ), giving typically crustal elemental ratios to Al of 0.54 and  $2.6 \cdot 10^{-4}$ . Measured dust deposition is in relatively good agreement with those simulated by current atmospheric models, but suggest that previous indirect calculations from field experiments are too low by a factor of 20. Observations and model results show that dust is transported above the marine atmospheric boundary layer to Kerguelen Islands, and thus that surface concentrations are not representative of the total dust column. Indeed, using surface concentrations leads to very large computed wet scavenging ratios, and to the conclusion that it is not appropriate to derive deposition fluxes from surface concentrations at remote ocean sites.

## **1. Introduction :**

Atmospheric aerosols play an essential role in the global climate forcing: they affect marine biogeochemical cycles by supplying nutrients, as well the Earth's radiative budget through direct and indirect effects [*Jickells et al.*, 2005]. Crustal atmospheric particles are essentially produced by aeolian erosion in arid and semi-arid areas, and some of this dust is transported over long range distance and deposited to remote oceanic areas by dry and wet deposition processes [*Prospero et al.*, 2002; *Mahowald et al.*, 2005]. Dust is one of the major sources of metallic micronutrients to the open ocean surface [*Buat-Ménard and Chesselet*, 1979; *Duce and Tindale*, 1991; *Fung et al.*, 2000]. Trace metals are necessary for phytoplankton growth [*Morel and Price*, 2003]. *Cassar et al.* [2007] argued that the distribution of primary productivity in the Southern Ocean is controlled by aeolian dissolved iron deposition.

The Southern Ocean (between 40° and 65°S) is remote from continental dust sources and receives little atmospheric deposition [Fung *et al.*, 2000; Prospero *et al.*, 2002; Jickells *et al.*, 2005; Mahowald *et al.*, 2005, 2009], from South America, from Australia [Mahowald *et al.*, 2009], and probably from South Africa too [Bhattachan *et al.*, 2012]. It is a High-Nutrient-Low-Chlorophyll (HNLC) area [de Baar *et al.*, 1995], characterized by a lack of micronutrients, especially iron [Martin, 1990; Boyd *et al.*, 2000; Blain *et al.*, 2007]. In this area, available micronutrients depending on dust deposition could be a severe limiting factor for the primary production [Ericksson-III *et al.*, 2003; Cassar *et al.*, 2007; Martinez-Garcia *et al.*, 2011]. Furthermore, this ocean seems to be the major sink of CO<sub>2</sub> on Earth [Sarmiento *et al.*, 1998; Caldeira and Duffy, 2000; Schlitzer, 2000]. The knowledge of biogeochemical cycles in the remote Southern Ocean is thus critical to a better understanding of the global primary production, essential to control climate [Chisholm, 2000; Denman *et al.*, 2007].

The recent inventory of measurements of iron deposition to the world ocean of Mahowald *et al.* [2009] reveals the scarcity of deposition measurements between 30°S and 60°S. During the “Kerguelen: compared study of the Ocean and the Plateau in Surface water” (KEOPS) cruise [Blain *et al.*, 2007], Wagener *et al.* [2008] estimated a dust deposition flux of  $38 \pm 14 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  from aerosol sampling at sea level. This unique observation-derived data in literature on dust deposition in the Kerguelen Islands oceanic area is up to one order of magnitude lower than former predictions [Jickells *et al.*, 2005; Mahowald, 2007].

In this work, we report results from total deposition and suspended aerosol sampling performed at Kerguelen Islands in early 2005 and during 2009-2010. We first detail the sampling methods and analytical techniques. Then we present results of both total deposition and surface aerosol concentrations of mineral dust. Finally, we compare dust deposition fluxes directly measured to

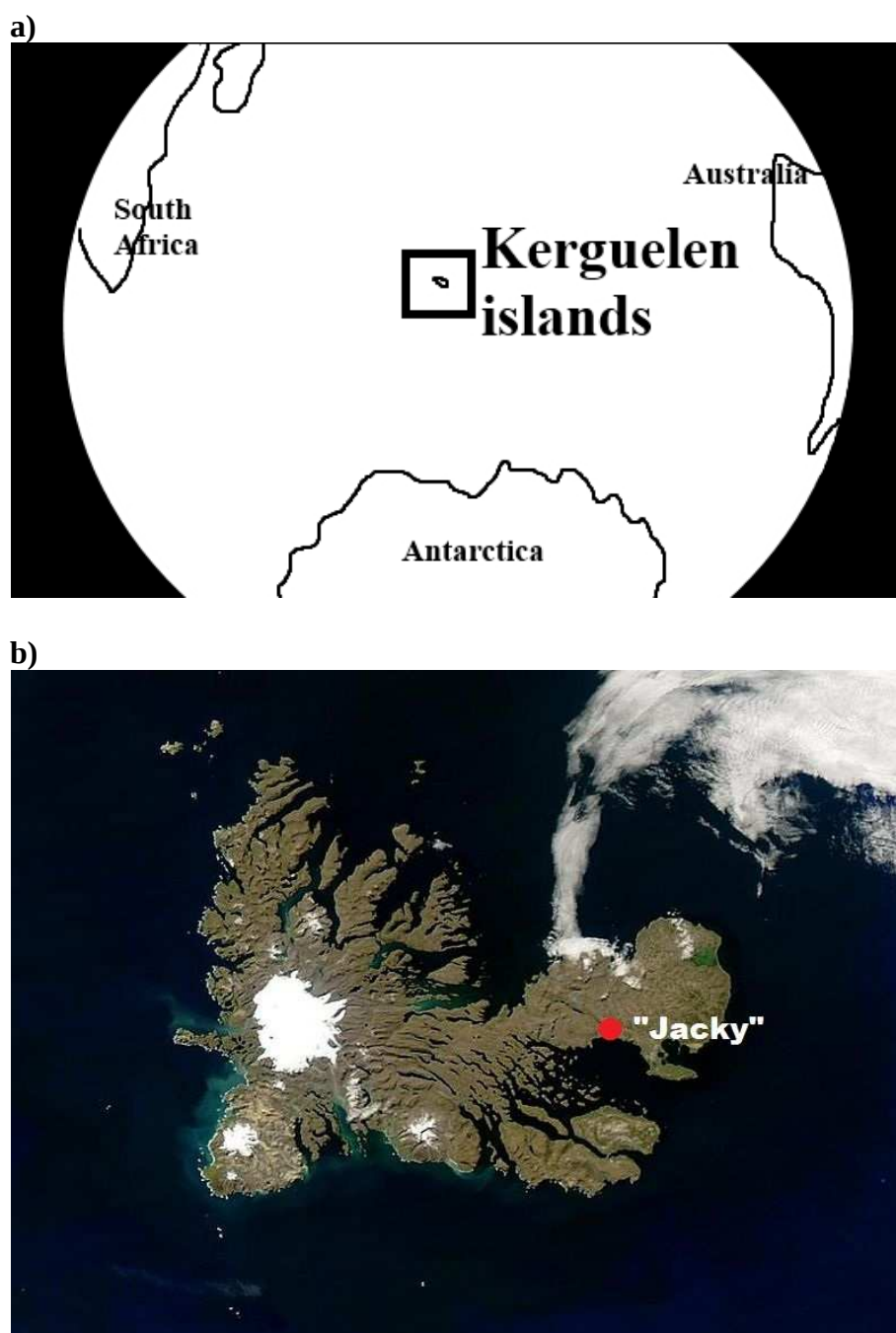
those calculated from ground or sea level aerosol concentrations using scavenging ratios, and those modelled for the same time period [Luo *et al.*, 2003; Mahowald *et al.*, 2003].

## **2. Methodology**

### **2.1. Study area**

The research area was located in Kerguelen Islands (48°35'S to 49°54'S and 68°43'E to 70°35'E) situated in the Southern Ocean, approximately 4000 km South East of South Africa and 2000 km from Antarctic coasts (Figure 1a). The field campaign “Flux Atmosphérique d'Origine Continentale sur l'Océan Austral” (FLATOCOA) supported by “Institut polaire française Paul Emile Victor” (IPEV) was carried out between 23 November 2008 and 10 December 2010. A previous field campaign “Kerguelen: Erosion and Fallout of tRace Elements and Nitrogen” (KEFREN) was carried out during one month from 25 January to 12 February 2005 at the same time as the KEOPS experiment [Blain *et al.*, 2007]. An atmospheric deposition sampling site named “Jacky” (J) (49°18'42.3"S; 70°07'47.6"E; altitude 250 m) was installed 8 km North-West (upwind) of “Port aux Français” (PAF), the only permanently occupied basis of the archipelago (Figure 1b). Sampling was performed on a continuous basis since atmospheric deposition fluxes depend on variable meteorological phenomena (rain, wind speed, transport from continents) [Mahowald *et al.*, 2011]. Measured wind velocity at 2 m above ground level exhibit a log-normal distribution centred around 7 m.s<sup>-1</sup> on average for 80% of the time and less than 4 m.s<sup>-1</sup> during the remaining 20%. The permanent base PAF has a negligible influence on the air at station J: the South-East wind sector covering PAF had a 0.9% occurrence probability expressed as frequency and 0.5% considering the wind run (cumulated length of air passing across the station) during FLATOCOA sampling time.



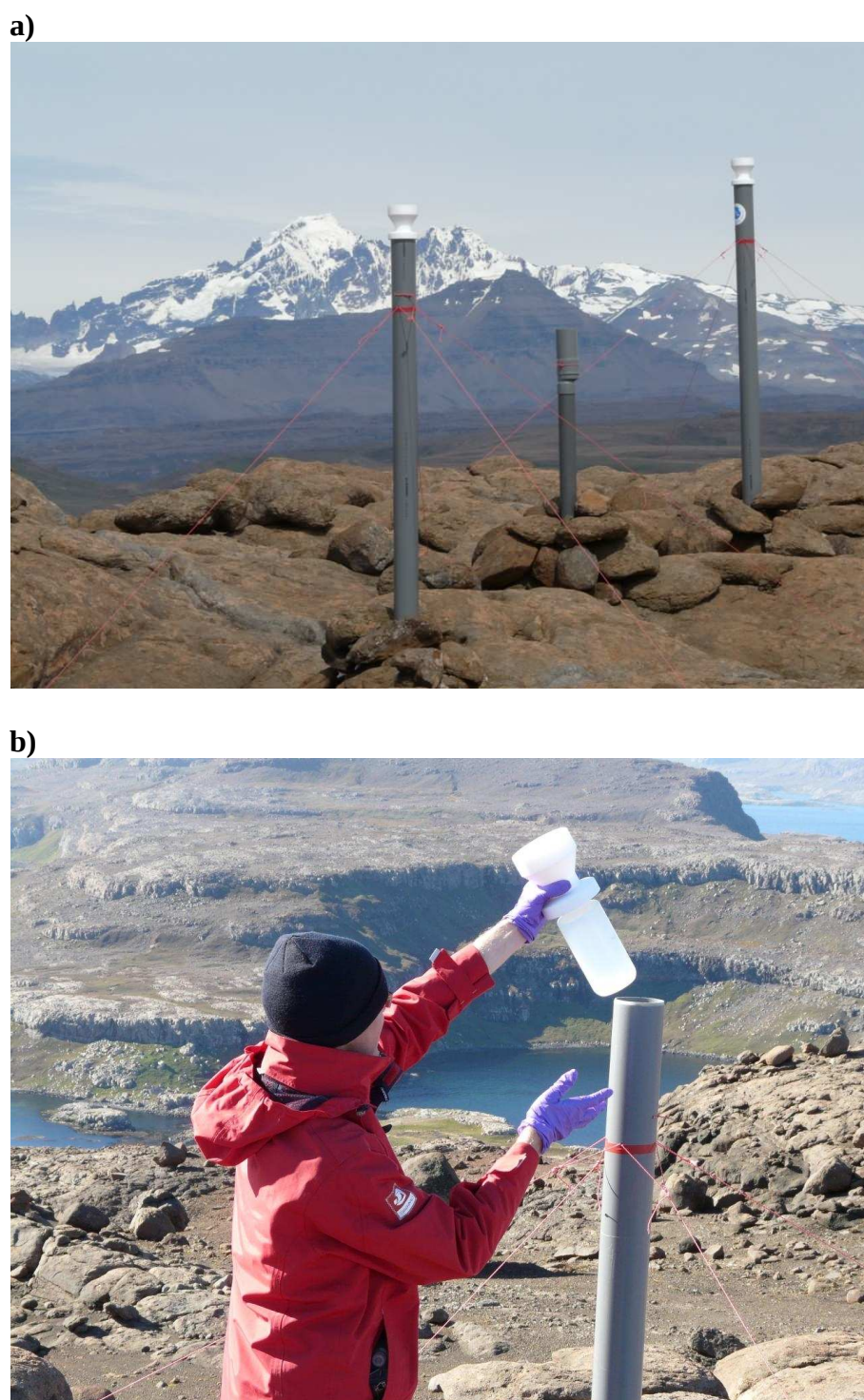


**Figure A1-1:** (a) Location of Kerguelen Islands ( $49^{\circ}18'S$ ;  $70^{\circ}07'E$ ) in the Southern Ocean ; (b) location of the sampling site "Jacky" (J) where total atmospheric deposition and aerosol samples were collected. Credits: NASA (Figure 1b).

## **2.2. Total atmospheric deposition sampling and measurements**

### 2.2.1. Deposition collector

Total deposition (i.e. dry + wet depositions) was sampled using an open collector. The sampler is a 120 mm diameter PTFE Teflon<sup>®</sup> funnel (0.0113 m<sup>2</sup> collection aperture) machined on a circular base with a thread adapted to 1 L polypropylene (PP) Nalgene<sup>®</sup> bottle neck. All the funnels were manufactured by the “Société des Plastiques Nobles” company (Bobigny, France). Special attention was paid to the internal surface of the funnel to make it as smooth as possible (nothing detectable with a finger). Each funnel coupled to its bottle pre-loaded with nitric acid was deployed on a 100 mm diameter and 2 m high PVC pipe, vertically erected with Kevlar<sup>®</sup> shrouds (Figure 2). The height was controlled by a spirit level and using the 90°-machined end of the pipe to ensure that the funnel aperture was horizontally levelled. Kevlar<sup>®</sup> is used to prevent contamination by metals or/and fibres and its permanent tension also ensures geometric stability. A third 1 m high PVC pipe was installed as a bottle holder to help the sample change. Only one total deposition sampler was installed during KEFREN in 2005. Duplicate samplers (named A and B), which are ~20 m apart, were operated in parallel during most of FLATOCOA (2009-2010) as detailed later.



**Figure A1-2:** (a) Deposition collectors with duplicate sampling and bottle holder pipes; (b) detail of the deposition device.

### 2.2.2. Washing protocol and sampling preparation at lab

All the deposition sampling materials (Teflon<sup>®</sup>-PTFE capped funnels, 1 L and 60 mL Nalgene<sup>®</sup> PP bottles, and 60 mL PP boxes with a screwing cap for bottle's corks) were thoroughly washed at the laboratory as described below. Equipment is *i*) washed by common dish detergent in a ISO 8 controlled laboratory room, *ii*) soaked from 2 days to 2 weeks in a bath of 2% Decon<sup>®</sup> detergent diluted with reverse osmosis purified water, *iii*) soaked 1 week in 10% v/v Normapur<sup>®</sup> analytic grade nitric acid, and *iv*) soaked 2 weeks in 10% v/v Normapur<sup>®</sup> analytic grade hydrochloric acid. Extensive rinsing is performed between each step with purified water. Afterwards, the material is transferred in an ISO 5 clean room. All operations involving opening of a bottle or funnel internal surface exposition are carried out inside an ISO 1 horizontal laminar flow clean hood. The material is *v*) rinsed by Elga<sup>TM</sup> Purelab ultra<sup>®</sup> pure water (18 MΩ.cm<sup>-1</sup>), *vi*) soaked from 3 to 8 months in a high purity hydrochloric acid solution (5% Merk<sup>TM</sup> Suprapur<sup>®</sup>), and *vii*) soaked again from 3 to 8 months in a 2% high purity hydrochloric acid solution after an intense rinse by ultra pure water. The total soaking time is not less than 10 months. At the end of all the cleaning process, material is *viii*) individually rinsed at least 6 times with ultra pure water. and *ix*) left in the ISO 1 laminar flow hood until dryness (2 to 4 hours). Finally, funnels were closed by Teflon<sup>®</sup> cap and screwed on a dry cleaned bottle. 1 L and 60 mL bottles (used in the field for sample collection and collection funnel rinsing, respectively) are filled with weighted 50 mL and 60 mL, respectively, of 2% v/v Romil-UpA<sup>TM</sup> ultra pure nitric acid in ultra pure water. All the equipment is triple bagged in sealed polyethylene (PE) bags until deployment on the field.

### 2.2.3. Field sampling protocol and sample preservation

Total atmospheric deposition sampling begins by putting a device (funnel + 1 L PP bottle) on the top of its support. The cork of the first bottle is stored into a closed box intended for this purpose.

The funnel cap is removed and no longer used. Just before collecting a sample after its sampling period, the internal surface of the funnel is rinsed with the nitric acid content of a 60 mL bottle, taking care to flush the entire surface. The rinsing solution is collected in the sample bottle to be removed. A new 1 L PP bottle is placed on the bottle holder. The sampling bottle is unscrewed from the funnel's bottom and closed by the cork of the new bottle. Then, the new bottle is screwed into the funnel's bottom and the used bottle is bagged. This operation is repeated each time when a sample is renewed, the funnel is changed after one year of sampling. Field blanks are performed at the funnel installation and removal, but also from time to time by repeating twice the sampling procedure. At PAF, each sample is triple bagged and stored to be shipped back. Because of the logistic difficulties to transport material from the sampling site to France by boat, the delay between bottle preparation and collected sample analysis is very long, up to 2 years in the case of FLATOCOA.

Sampling was performed by experienced scientists during field summer campaigns of January-February 2005 (KEFREN) and November-December 2008, 2009 and 2010 (FLATOCOA). One permanent staff of the scientific station was carefully advised and trained during the 1 month duration of the summer campaigns to perform sampling during the rest of the FLATOCOA monitoring period.

A dedicated clean area was installed at PAF in the scientific building to provide clean room facilities. A large PE film was deployed and attached forming a tent covering about 5 m<sup>2</sup>. About 600 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> of air is pushed into this covered area through a 30 cm x 60 cm H14 filter. A 30 cm x 60 cm clean hood (AirC2) was placed inside the area to provide an ultra-clean zone. The entry was controlled and people must wear clean room suits. Counting particles (Lighthouse Handheld 2016 laser particle counter) with diameters between 0.2 and 2 µm indicated an ISO 2 quality in the clean

hood and ISO 6-ISO 7 in the rest of the covered area.

Five total deposition samples were collected during KEFREN from 28 January to 12 February 2005. During FLATOCOA, deposition was collected approximately twice a month and a total of 47 successive deposition samples plus 36 additional duplicate samples was collected between 23 November 2008 and 10 December 2010 (Table 1). Duplicate B stopped running on 31 May 2009 and resumed on 4 December 2009 when a renewal of the volunteer changing the sampling bottle occurred.

#### 2.2.4. Laboratory analyses and determination of total atmospheric deposition

In the laboratory, total atmospheric deposition sampled bottles were weighted. The amount of rainwater collected in the funnel was deduced by subtracting added acid solution (around 110 mL) to the sample total mass found in the bottle. Each sample was vigorously shaken and then 15 mL were immediately transferred into a PE sampling vial. Vials had followed the same clean protocol as the sampling material except the step *iii*). The step *vii*) was replaced by filling with 2% of *Romil-UpA<sup>TM</sup>* HCl and storage (filled) until being used. Samples from 2005 were filtered before analysis with acid washed (2% v/v *Romil-UpA<sup>TM</sup>* HCl during at most 2 h) Nuclepore<sup>®</sup> polycarbonate (PC) filters (0.2 µm porosity). Filters were digested with *Romil-UpA<sup>TM</sup>* ultra pure nitric acid attack during 14 h in an air oven at 130°C at 6 bar using Savilex<sup>TM</sup> fluorinated ethylene propylene digestion vessel. Samples from FLATOCOA were not filtered to reduce possible contamination from the filtration protocol. Analyses were performed by both Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES, Perkin Elmer Optima 3000 or Spectro ARCOS) coupled with a CETAC ultrasonic nebulizer and by High Resolution – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (HR-ICP-MS, *Thermo Fisher Scientific<sup>TM</sup>* Element 2). Both analytical systems are installed in an ISO 5 clean room. They allow us to obtain elemental concentrations of as many trace

metals as possible (altogether 45 elements are analysed). Here, we will focus mainly on Al as a tracer of continental dust transport [Mahowald *et al.*, 2005] and of dust deposition to the ocean [Measures and Vink, 2000; Han *et al.*, 2008]. In addition, we consider Fe [Martin, 1990; Boyd *et al.*, 2000; Blain *et al.*, 2007] and Co [Saito *et al.*, 2002; Saito and Moffett, 2004] which are potential nutrients also associated to crustal dust particles, Na and Mg to track sea-salt contribution, and Ti as an indicator of possible contamination by local soils. Analytical blanks were made using 10 mL of 1% v/v Romil-UpA<sup>TM</sup> HNO<sub>3</sub> to determine detection limits (DL) of the analytical method ( $DL = t \cdot SD(C_{\text{blanks}})$ ,  $t = 2.8$ ) for both ICP systems. Al, Fe and Ti were analysed by ICP-AES, their DLs are 20 ng L<sup>-1</sup> (Al, Ti) and 100 ng L<sup>-1</sup> (Fe). Co was analysed by HR-ICP-MS, its DL is 0.3 ng L<sup>-1</sup>. For both analytical methods, repeatability and accuracy of measurements were checked by four measurements of the Canadian National Research Council SLRS-4 certified river water reference material for trace metals that we have diluted 10 times to reach elemental concentrations of the same order of magnitude than our samples. Multiplied by 10, median values obtained are ( $\pm$  standard deviation SD) 53.9  $\pm$  0.1, 96.5  $\pm$  0.3 and 0.035  $\pm$  0.003  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively for Al, Fe, and Co, whereas respective certified values are 54  $\pm$  4, 103  $\pm$  5 and 0.033  $\pm$  0.006  $\mu\text{g L}^{-1}$ . The value is 1.30  $\pm$  0.10  $\mu\text{g L}^{-1}$  for Ti with a recommended concentration of 1.46  $\pm$  0.08  $\mu\text{g L}^{-1}$  [Yeghicheyan *et al.*, 2001]. The relative standard deviation (%RSD = SD/mean) associated to those measurements is 3% for Al, 3% for Fe and 7% for Ti and Co. Field blanks concentrations (corrected by analytical blanks) are 3.9  $\pm$  1.4, 1.7  $\pm$  0.35, 0.030  $\pm$  0.014 and 0.0004  $\pm$  0.0002  $\mu\text{g L}^{-1}$  for Al, Fe, Ti and Co, respectively. Field blank variabilities are used as DLs of the whole sampling and analytical procedure. Expressed as amounts, those DLs are always far less than 10% of the measured quantities in samples and therefore neglected.

**Table A1-1:** Daily Al fluxes at “Jacky” station, Kerguelen Islands, during FLATOCOA campaign.

Sampling begin	Sampling end	Al depo. flux duplicat A $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	Al depo. flux duplicat B $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	Fe averaged depo. flux $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	Co averaged depo. flux $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	Volume of rain $\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$
23/11/08	28/11/08	10 ± 1	9.0 ± 0.8	2.8 ± 0.4	0.021 ± 0.003	0.73
28/11/08	03/12/08	15 ± 1	15 ± 1	5.7 ± 0.7	1.0 ± 0.1	1.09
03/12/08	12/12/08	56 ± 5	55 ± 5	27 ± 3	8.8 ± 1.1	4.50
12/12/08	31/12/08	60 ± 5	57 ± 5	31 ± 4	10 ± 1	4.97
31/12/08	14/01/09	51 ± 5	58 ± 5	28 ± 4	9.3 ± 1.2	5.31
14/01/09	02/02/09	32 ± 3	33 ± 3	17 ± 2	4.3 ± 0.6	3.99
02/02/09	17/02/09	39 ± 4	39 ± 4	22 ± 3	5.1 ± 0.7	3.16
17/02/09	03/03/09	29 ± 3	27 ± 2	15 ± 2	3.7 ± 0.5	1.82
03/03/09	13/03/09	35 ± 3	37 ± 3	19 ± 2	5.7 ± 0.7	1.93
13/03/09	28/03/09	31 ± 3	27 ± 2	18 ± 2	8.1 ± 1.1	4.41
28/03/09	15/04/09	53 ± 5	46 ± 4	24 ± 3	8.3 ± 1.1	5.95
15/04/09	29/04/09	20 ± 2	13 ± 1	9.1 ± 1.2	3.0 ± 0.4	1.59
29/04/09	14/05/09	17 ± 2	11 ± 1	7.7 ± 1.0	3.0 ± 0.4	1.77
14/05/09	31/05/09	28 ± 3	24 ± 2	14 ± 2	5.9 ± 0.8	3.28
31/05/09	17/06/09	63 ± 8		31 ± 4	14 ± 2	3.60
17/06/09	02/07/09	58 ± 8		31 ± 4	15 ± 2	4.89
02/07/09	13/07/09	17 ± 2		8.2 ± 1.1	3.3 ± 0.4	2.18
13/07/09	06/08/09	38 ± 5		20 ± 3	14 ± 2	1.86
06/08/09	21/08/09	23 ± 3		14 ± 2	7.3 ± 1.0	0.81
21/08/09	10/09/09	191 ± 25		92 ± 12	42 ± 5	0.84
10/09/09	06/10/09	69 ± 9		36 ± 5	24 ± 3	3.52
06/10/09	17/10/09	35 ± 4		18 ± 2	12 ± 2	2.15
17/10/09	04/11/09	108 ± 14		58 ± 8	29 ± 4	2.02
04/11/09	21/11/09	24 ± 3		14 ± 2	7.2 ± 0.9	1.83
21/11/09	04/12/09	73 ± 10		40 ± 5	19 ± 2	2.76
04/12/09	11/12/09	156 ± 14	220 ± 20	88 ± 11	41 ± 5	8.45
11/12/09	24/12/09	131 ± 12	150 ± 13	77 ± 10	35 ± 5	6.18
24/12/09	03/01/10	147 ± 13	162 ± 15	92 ± 12	47 ± 6	7.58
03/01/10	10/01/10	24 ± 2	32 ± 3	16 ± 2	7.6 ± 1.0	1.69
10/01/10	31/01/10	40 ± 4	40 ± 4	24 ± 3	11 ± 1	2.00
31/01/10	05/03/10	15 ± 1	15 ± 1	8.9 ± 1.2	5.7 ± 0.7	3.41
05/03/10	22/03/10	31 ± 3	37 ± 3	21 ± 3	8.7 ± 1.1	6.01
22/03/10	07/04/10	15 ± 1	18 ± 2	8.8 ± 1.1	4.6 ± 0.6	3.64
07/04/10	27/04/10	18 ± 2	18 ± 2	9.0 ± 1.2	4.0 ± 0.5	5.37



suite Tableau A1-1

27/04/10	12/05/10	66 ± 6	83 ± 7	37 ± 5	24 ± 3	7.19
12/05/10	03/06/10	31 ± 3	34 ± 3	20 ± 3	9.6 ± 1.3	4.39
03/06/10	17/06/10	116 ± 10	139 ± 12	69 ± 9	34 ± 4	4.31
17/06/10	04/07/10	68 ± 6	58 ± 5	34 ± 4	20 ± 3	4.09
04/07/10	19/07/10	89 ± 8	66 ± 6	45 ± 6	27 ± 3	2.74
19/07/10	01/08/10	38 ± 3	36 ± 4	23 ± 3	12 ± 2	0.59
01/08/10	16/08/10	25 ± 2	55 ± 5	23 ± 3	13 ± 2	2.74
16/08/10	07/09/10	62 ± 6	56 ± 5	38 ± 5	26 ± 3	3.97
07/09/10	24/09/10	84 ± 8	156 ± 14	67 ± 9	34 ± 4	4.93
24/09/10	01/11/10	59 ± 5	95 ± 9	44 ± 6	27 ± 4	2.71
01/11/10	24/11/10	75 ± 7	111 ± 10	55 ± 7	33 ± 4	3.95
24/11/10	04/12/10	101 ± 9	135 ± 12	69 ± 9	33 ± 4	7.51
04/12/10	10/12/10	202 ± 18	148 ± 13	91 ± 12	44 ± 6	10.03
<b>Mean ± SD</b>		<b>54 ± 42</b>	<b>48 ± 39</b>	<b>28 ± 22</b>	<b>14 ± 12</b>	<b>3.5 ± 2.0</b>

Amounts of collected elements are calculated multiplying concentrations ( $C_{tot.dep}$ ) by the total weights of water in the sampled bottle ( $V_{tot.dep}$ ). We have subtracted to those amounts the measured quantities found in field blanks, which are never larger than 10% of the deposited quantities in any of the collected samples. The “field contamination” is certainly due to remaining metals on the walls of bottles: contamination is leached by acid (checked to be ultra pure) contained in samples or blanks during the long storage time, which is always more than one year. Finally, the daily elemental deposition fluxes ( $F$ ) are calculated by dividing amounts corrected from field blanks by the aperture area of the funnel ( $S_{funnel} = 0.0113 \text{ m}^2$ ) and by exposition times ( $T_{exposure}$ ):  $F = C_{tot.dep} V_{tot.dep} / S_{funnel} T_{exposure}$ . Total dust deposition flux is derived from Al flux based on the Al average abundance in the Earth's crust (8.1% following *Lutgens and Tarbuck* [2000]) assuming the common hypothesis that Al is an exclusive crustal dust indicator in atmospheric aerosols (e.g. *Mahowald et al.* [2005]). It should be noted that there is some variability in the average Al crustal abundance that ranges in the literature between 7.74% [*Wedepohl*, 1995] and 8.23% [*Taylor*, 1964] with a common used standard value of 8.04% [*Taylor and McLennan*, 1985], whereas average

Earth's soil models even give a somewhat lower Al content of ~7.10% [Vinogradov, 1959; Bowen, 1966]. An uncertainty of about 10% in dust determination may result from such variability in Al abundance.

### **2.3. Aerosol sampling and measurements**

Surface aerosol sampling was carried out at the same site than deposition during the 2005 KEFREN campaign and between 12 December 2008 and 13 July 2009 during FLATOCOA. During FLATOCOA, aerosol sampling was performed with the same time sampling as for the deposition. Aerosol particles were collected on Zefluor<sup>®</sup> filters (0.5 µm porosity, 47 mm diameter, Pall Corp.) using the NILU (Norwegian Institute for Air Research) open face filter holder system with a ~1 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> pumping rate. This device was hanging 2 m above the ground and housed inside a 80 cm diameter PVC bend pipe. The filter was facing downward and placed 2 cm from the end of the bend. Pumped volume was recorded with a Schlumberger<sup>™</sup> model Gallus 2000 volumetric counter connected at the pump exhaust and free at its other end. Power supply was insured by a 400 W wind generator (model Air-X-400) buffered by 4x40 A h lead battery and an inverter providing 230 V AC. Batteries were protected from deep discharge by an automatic electronic circuit breaker. This system was able to supply power over 70% of the time during one year of continuous sampling.

Each capped filter holder is put in a PP box and has followed the same cleaning protocol than those of the deposition collecting system, except the step *iii*). Zefluor<sup>®</sup> filters are also cleaned by the following procedure: the filter is *a*) placed in an ultra-clean filtering device (Nalgene<sup>®</sup>) connected to a vacuum pump, *b*) washed by purified methanol prepared by sub-boiling quartz distillation with pure grade methanol (Merk<sup>™</sup>, HPLC), to moist its pores, *c*) washed immediately after by ultra pure diluted hydrochloric acid (1% v/v Romil-UpA<sup>™</sup> HCl in ultra pure water), *d*) rinsed 5 times with 20 to 40 mL of ultra pure water (methanol can be poured again if necessary to wet the pores again) and

e) deposited in a Pall™ Analyslide® filter box previously cleaned as filter holders. After drying in the ISO 1 laminar flow (30 to 60 min), filter boxes are closed and double bagged.

During the KEFREN campaign, size segregated aerosol were also sampled using a EGA 80 cascade impactor with Nuclepore® PC filters (47 mm in diameter, 0.2 µm porosity). This custom made impactor has 6 stages including a terminal filter and was operated at low flow rate (~1m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) [Bergametti *et al.*, 1982]. Its entrance was 1.5 m high above ground and oriented downwards. Three samples were performed from the beginning to the end of the campaign, with a time step of one week. The size distribution was recovered from analyses of final filter and impactor stages using a retro-fitting method as described in Gomes *et al.* [1990].

All the total aerosol and cascade impactor filters are analysed by X-ray fluorescence spectrometry (PANalytical™ 2400) for Al, Na and Mg as in Wagener *et al.* [2008]. Detection limit is 5 ng per filter for Al and accuracy is 16% for those three elements. Fe and Co values are under DLs. Five aerosol samples are available from the KEFREN campaign (25 January to 12 February 2005), and 13 from the beginning of the FLATOCOA campaign (from 12 December 2008 to 13 July 2009). Samples are listed in Table 2. The total atmospheric particulate dust concentration is derived from the Al aerosol concentration as explained above for dust deposition.

**Table A1-2a:** Aluminium concentrations in aerosols during the 1-month KEFREN (2005).

Sample	Sampling start	Sampling end	Al concentration ng.m <sup>-3</sup>	Al dry deposition µg.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup>
Kerj2	25/01/05	29/01/05	2.28 ± 0.11	2.56
Kerj3	29/01/05	02/02/05	0.68 ± 0.03	0.76
Kerj4	02/02/05	06/02/05	1.84 ± 0.09	2.07
Kerj6	06/02/05	08/02/05	1.54 ± 0.08	1.73
Kerj7	08/02/05	12/02/05	2.17 ± 0.11	2.44
		<b>Mean ± SD</b>	<b>1.84 ± 0.64</b>	<b>1.91 ± 0.72</b>

**Table A1-2b:** Aluminium concentrations in aerosols during FLATOCOA campaign (2009).

Sample	Sampling start	Sampling end	Al concentration ng.m <sup>-3</sup>	Al dry deposition µg.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup>
Z1	12/12/08	31/12/08	2.20 ± 0.11	2.47
Z2	31/12/08	14/01/09	5.41 ± 0.27	6.08
Z3	14/01/09	02/02/09	0.90 ± 0.05	1.02
Z4	02/02/09	17/02/09	2.12 ± 0.11	2.39
Z5	17/02/09	03/03/09	0.50 ± 0.03	0.56
Z6	03/03/09	13/03/09	0.96 ± 0.05	1.08
Z7	13/03/09	28/03/09	0.32 ± 0.02	0.36
Z8	28/03/09	15/04/09	0.44 ± 0.02	0.50
Z9	15/04/09	29/04/09	1.07 ± 0.05	1.20
Z20	29/04/09	14/05/09	2.70 ± 0.14	3.03
Z21	14/05/09	31/05/09	4.98 ± 0.25	5.60
Z23	17/06/09	02/07/09	4.29 ± 0.22	4.82
Z24	02/07/09	13/07/09	1.96 ± 0.09	2.09
<b>Mean ± SD</b>			<b>1.86 ± 1.75</b>	<b>2.40 ± 1.97</b>

#### 2.4. Determination of dry deposition flux of dust from aerosol concentrations

Total deposition is the sum of wet and dry deposition (i.e. with and without precipitation, respectively):  $F_{total} = F_{dry} + F_{wet}$ . We derived dry deposition flux of Al using our data on atmospheric

particulate aerosol concentrations ( $C_{aerosols}$ ) and a dry deposition velocity ( $V_{deposition}$ ):

$F_{dry} = C_{aerosols} V_{deposition}$ . Following *Ezat and Dulac* [1995], we used a dry deposition velocity

$V_{deposition} = 1.3 \text{ cm s}^{-1}$ . These authors computed velocity based on the dry deposition model of *Slinn and Slinn* [1980] and following the “100-step method” to take into account dust particle log-normal

size distribution, as proposed by *Arimoto et al.* [1985]. Dry dust deposition flux was computed for each sample during the period from December 2008 to July 2009, when aerosol concentrations were

measured with the same time step than total deposition. Wet only dust deposition flux is deduced by subtracting computed dry deposition to observed total deposition.

## **2.5. Dust emission transport and deposition modelling**

Estimates of dust transport and deposition at Kerguelen Islands were conducted using a dust emission and deposition module [Zender *et al.*, 2003] inside a chemical transport model based on reanalysis winds [Mahowald *et al.*, 1997], which matches observations fairly well for mean and variability [Luo *et al.*, 2003; Mahowald *et al.*, 2003]. The model includes a dependence of the dust emission on wind speed, soil moisture and soil erodibility [Luo *et al.*, 2003], transports the dust following the winds for a particular day, as diagnosed by the National Center for Environmental Prediction/National Center for Atmospheric Research (NCEP/NCAR) reanalysis data [Kalnay *et al.*, 1996], and includes wet and dry deposition of desert dust as described in Luo *et al.* [2003]. The simulations shown here are for the time period 2008-2010, at the location of Kerguelen Islands observational site. More details on the behaviour of the model and comparisons to observations, especially in remote regions, are available in previous papers [Luo *et al.*, 2003; Mahowald *et al.*, 2003, 2009; Hand *et al.*, 2004].

## **2.6. Soil sample analyses**

To check possible contamination issues for deposition sampling, 32 potentially erodible soils were collected over a 500 km<sup>2</sup> windward area around J site. Back to the laboratory, those soils were *i)* sieved on a 1 mm mesh nylon sieve, *ii)* 10 g were ground during 3 min in a tungsten carbide ball electrical mill, *iii)* 5 g were used to press pellets with 1% wax which *iv)* were analysed by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (Panalytical MiniPal). Al and Ti soil elemental composition was obtained using the provided "Omnian" software and calibration. Geostandards (NIM-G, NIM-L,

NIM-P, BE-N, DT-N, GS-N) were analysed to estimate accuracy of the analytical method: recovery rates are from 105 to 120% for Al and from 90 to 100% for Ti, with a reproducibility better than 1% for the both elements.

### **3. Results**

#### **3.1. Atmospheric particulate aluminium and size distribution**

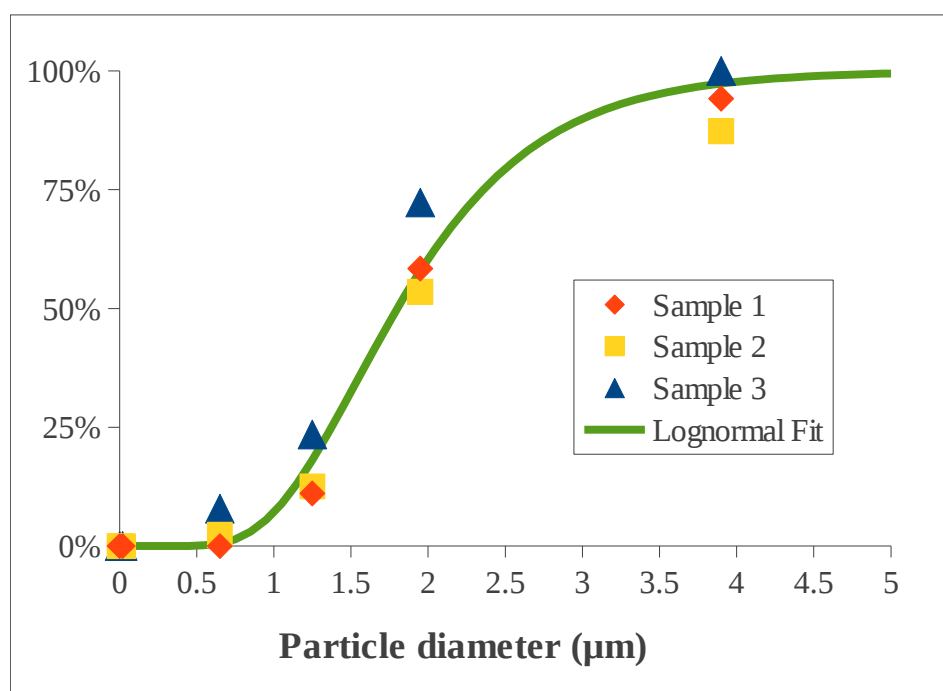
Average Al concentrations from the KEFREN 2005 and the FLATOCOA 2009 datasets (Table 2) are similar (mean  $\pm$  SD =  $1.84 \pm 0.64$  and  $1.86 \pm 1.75$  ng m<sup>-3</sup>, respectively) with a higher variability during the longer FLATOCOA period. These Al concentrations are not significantly different from those measured offshore in January-February 2005 during the KEOPS cruise close to Kerguelen Islands ( $1.00 \pm 0.49$  ng m<sup>-3</sup> [Wagner *et al.*, 2008]); they are among the lowest measured concentrations in oceanic areas as reported in Table 3 published in Witt *et al.* [2010].

Size distribution in mass derived from cascade impactors shows a stable and narrow log-normal mode centered at 1.8  $\mu$ m in diameter with a 40% geometric standard deviation (Figure 3). It is in good agreement with result from Wagner *et al.* [2008] for the same area but obtained by Transmission Electronic Microscopy observations on a total filter collected offshore during KEOPS.

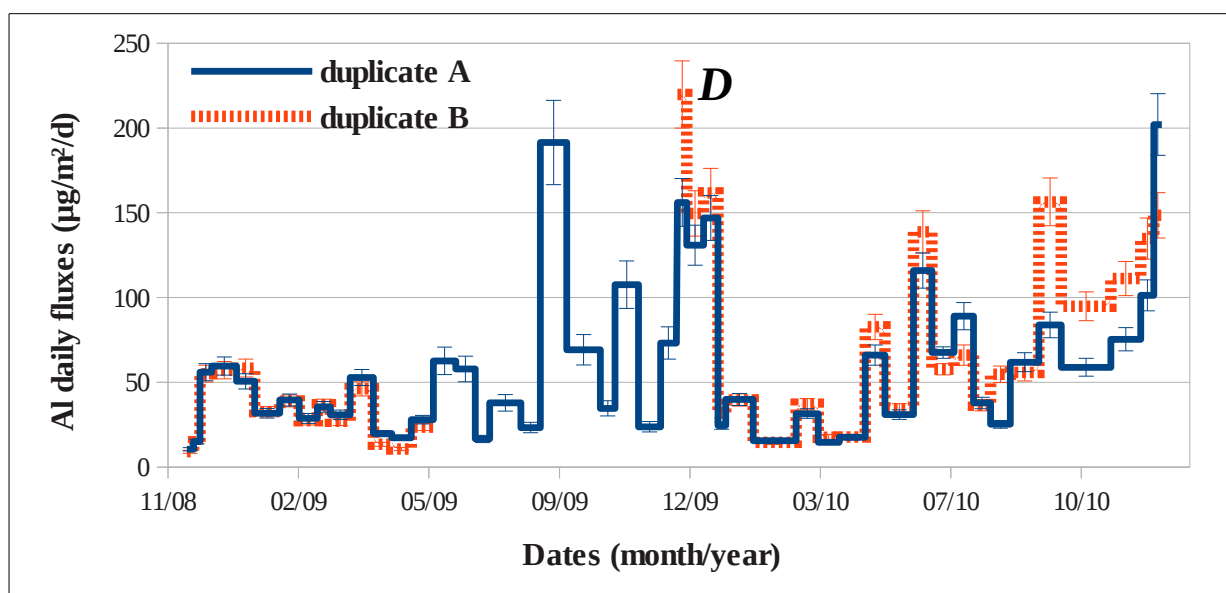
#### **3.2. Al and dust measured deposition fluxes**

Results of Al fluxes ( $F_{Al}$ ) from FLATOCOA are represented in Figure 4 and reported in Table 1. During the period in which both duplicates (A and B) were collected simultaneously, we observe a good correlation between them for both concentrations and fluxes (Figure 5) and for all the samples. The only exceptions are the last five sample pairs collected from 7 September to 10 December and

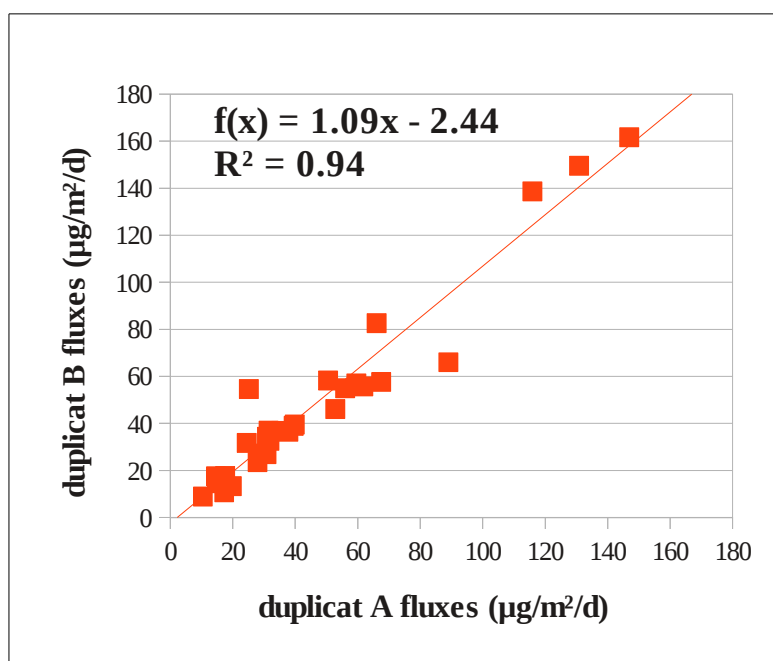
the sample (D on Figure 4) collected between 4 December and 11 December 2009, which are not considered in the following discussion and tables. Those differences between A and B were caused by the funnel apertures not being perfectly horizontal for both devices yielding biased vertical deposition. In these cases, weights of collected rainwater are significantly different between both duplicates and therefore deposition fluxes not properly measured.



**Figure A1-3:** Cumulative mass size distribution measured using 6 stages cascade impactors. Solid line represents a log-normal fitting with a mean value of 1.8 µm and a standard deviation of 0.4.



**Figure A1-4:** Al daily fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) at Kerguelen during FLATOCOA for both A and B duplicates. Duplicates are well fitted except for point D and the last five samples when horizontality of the funnel aperture was not insured.



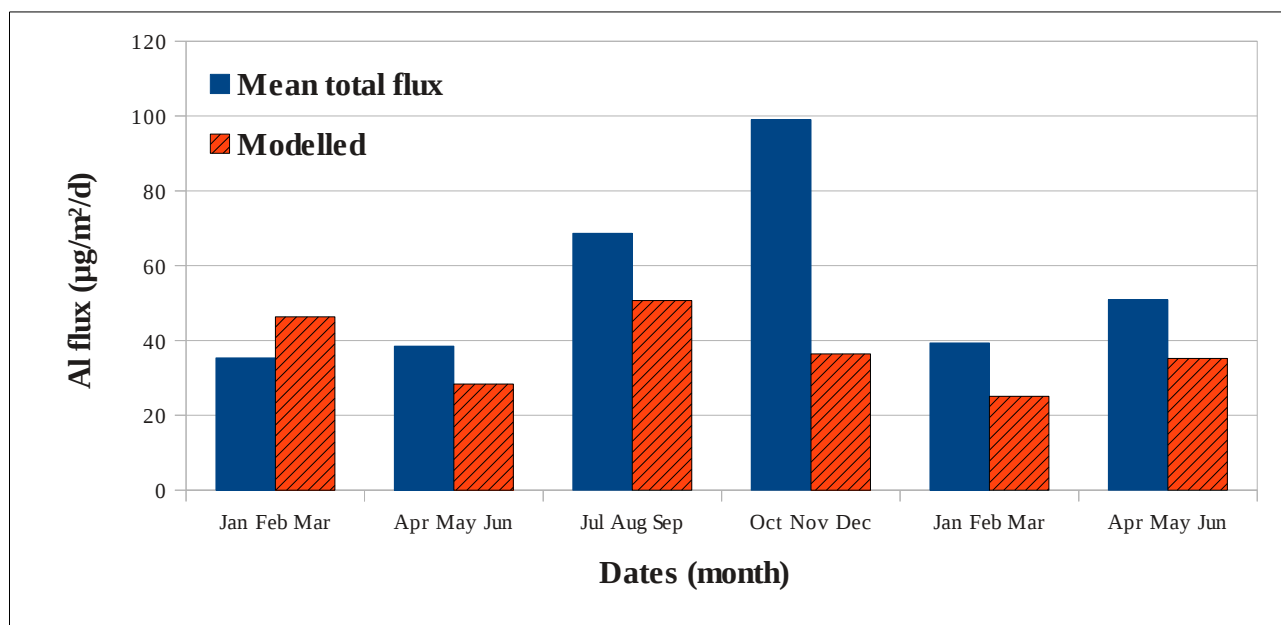
**Figure A1-5:** Correlation between the duplicated Al deposition flux measurements ( $N = 30$ ), excluding the 6 sample pairs (sample D and the five last duplicates) that do not match. Deposition fluxes match from low to high values.



When otherwise available, A and B fluxes were averaged together. The median relative difference between both duplicates is 13% and can be considered as an uncertainty associated with both experimentation and sample analysis. Sampling duration weighted averages of Al fluxes allow us to derive a mean Al flux over the campaign periods. It is estimated at  $52 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  during the 1-month 2005 campaign and  $53 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for the FLATOCOA sampling time, with a sample to sample variability of a factor 20 (range from 10 to  $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). Integrating all available samples over 3 month periods reduces the variability (range of 40 to  $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) and suggests some seasonality with larger fluxes during local winter and spring (Figure 6). Modelled deposition tends to be lower than observed, especially for the Oct-Nov-Dec time period of 2009.

The total dust deposition flux derived from Al is on average  $642 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  from 2005 samples and  $659 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  from 2009-2010 samples, with no noticeable change between 2009 and 2010. Those values are a bit larger than the highest modelled estimations based on composites of dust models [Jickells *et al.*, 2005], that give annual dust fluxes from 0 to  $550 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  in Kerguelen area, but in good agreement with the dust deposition model from Mahowald [2007] (dust fluxes from 550 to  $1400 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

Wagner *et al.* [2008] provides the only other dust deposition flux estimates available in literature and from *in situ* offshore aerosol sampling performed during KEOPS cruise taking place south-east of Kerguelen Islands (approximately between  $48^{\circ}\text{S}$  and  $54^{\circ}\text{S}$ ,  $65^{\circ}\text{E}$  and  $80^{\circ}\text{E}$ ). Their indirect measurement of the total dust deposition flux using an assumed scavenging ratio and observed surface aerosol concentrations is of  $38 \pm 14 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  on average, i.e. one order of magnitude less than dust fluxes we directly measured in the same area during the same period than KEOPS in 2005 (KEFREN measurements) and during the 2 years of FLATOCOA measurements in 2009-2010. This discrepancy is discussed in section 4.



**Figure A1-6:** Three-month sampling time weighted average (full) of total deposition fluxes of Al for the years 2009-2010 and corresponding modelled outputs (hatched).

### 3.3. Iron and cobalt deposition fluxes

We computed Fe and Co total deposition fluxes (Table 1) using the same method as to determine Al flux from total atmospheric deposition samples. Averaged over all the measurement period (KEFREN + FLATOCOA) with a weighting by sampling duration, Fe and Co fluxes are respectively  $29 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  ( $520 \text{ nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) and  $0.014 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  ( $0.24 \text{ nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). Flux variabilities of both elements are strongly correlated with those of Al flux ( $r^2 > 0.9$ ); averaged fluxes exhibit an elemental ratio to Al of  $2.6 \cdot 10^{-4}$  for Co and 0.54 for Fe, compatible with a purely crustal origin [Taylor, 1964; Wedepohl, 1995].

### 3.4. Titanium as an indicator of local contamination

Ti/Al elemental ratios were computed for both soils and atmospheric total deposition samples. Their values are on average  $0.04 \pm 0.01$  (mean  $\pm$  SD) for deposition and  $0.15 \pm 0.05$  for soils. Because Ti/Al mean ratio for soils is more than three times higher than the one observed in deposition, we

can exclude a significant contribution of locally emitted soils in our atmospheric deposition samples.

### **3.5. Dry and wet dust deposition fluxes**

Although uncertainties in dry deposition velocity are relatively large [Ezat and Dulac, 1995, Wagener et al., 2008], dry deposition (shown in Table 2 using the dry deposition velocity from Ezat and Dulac, [1995]) has a very low contribution to the total flux (Figure 7a): dust deposition is controlled by wet deposition over Kerguelen Islands. This result is consistent with the dominant role of wet deposition predicted by models (see Figure 7b and also Duce and Tindale [1991], Gao et al. [2003], Moxim et al. [2011]) and observed previously over remote oceanic sites (Arimoto et al. [1985], [1987]; see also the review in Mahowald et al. [2011]). Average dry dust deposition flux is  $30 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , i.e. of the same order of magnitude as previously estimated by Wagener et al. [2008] during the 1-month KEOPS campaign ( $31 \pm 11 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) and the one predicted by the model ( $62 \pm 74$  (mean  $\pm$  SD)  $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

## **4. Scavenging ratios and vertical dust distribution**

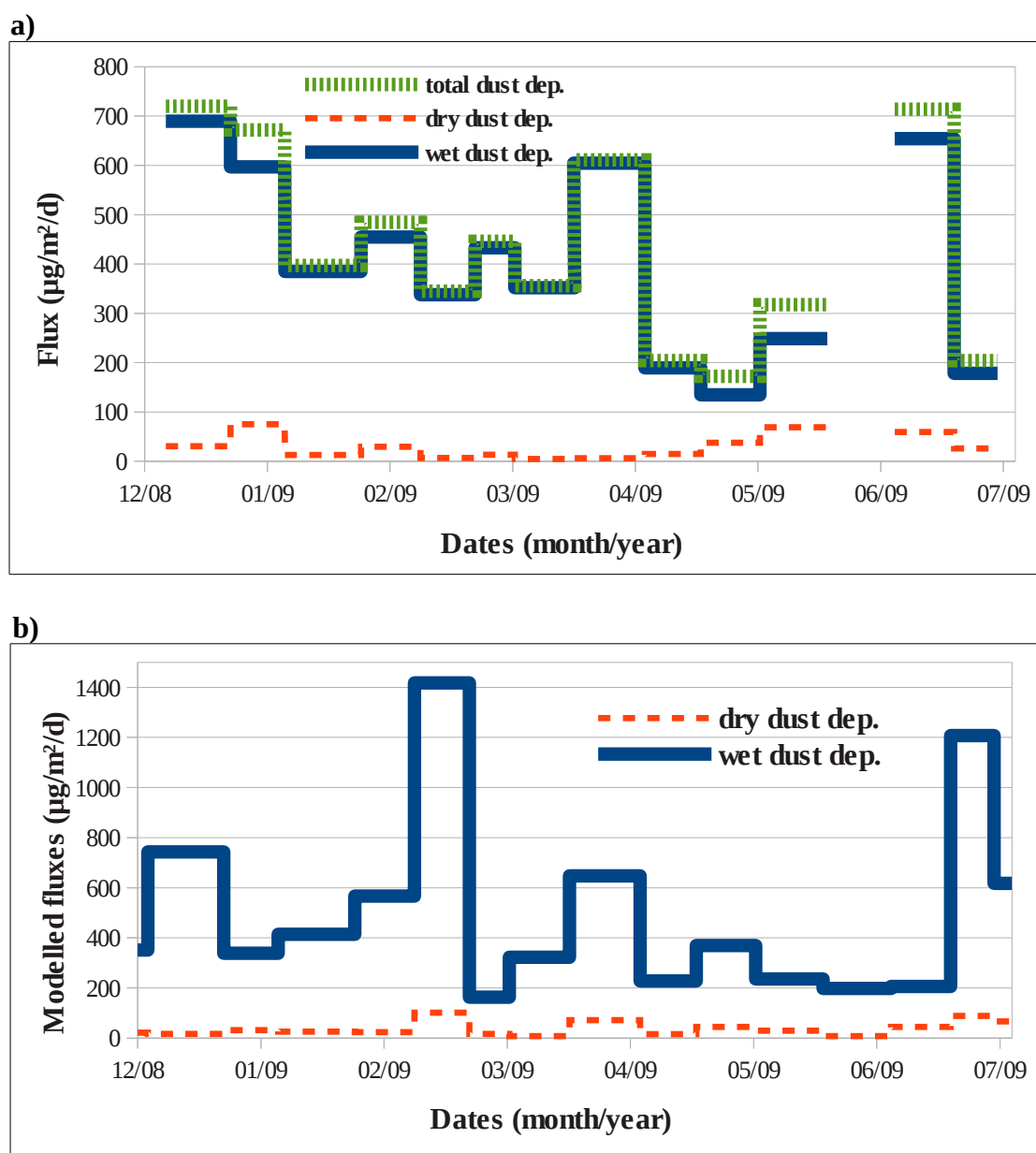
Wet deposition can be computed from aerosol concentration based on precipitation rate ( $RR$ ) and an aerosol scavenging ratio ( $SR$ ):

$$F_{wet} = C_{aerosols} SR RR \quad (\text{eq.1})$$

with

$$SR = \rho_{air} C_{rain} / \rho_{water} C_{aerosols} \quad (\text{eq.2})$$

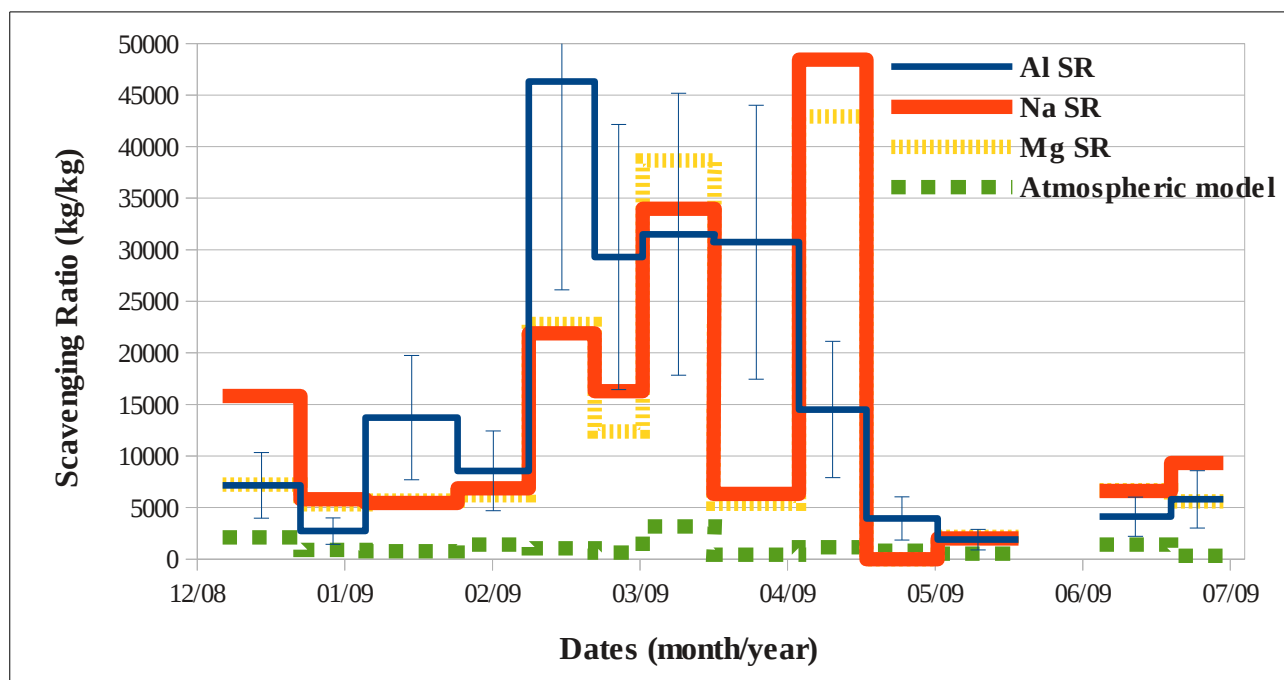
where  $\rho_{air}$  and  $\rho_{water}$  are the volume mass of air and water, and  $C_{aerosols}$  is atmospheric particulate concentration of mineral dust or of a given element of interest.



**Figure A1-7:** Total, dry and wet dust deposition flux over Kerguelen Islands from December 2008 to July 2009, when aerosol and total deposition were sampled simultaneously. (a) Wet deposition is well correlated to total deposition, suggesting that wet deposition controls the total dust deposition flux. (b) Modelled wet and dry depositions.

We computed scavenging ratios (Figure 8) for Al, Na and Mg using rain volumes collected in each deposition sample and concentrations in rain as deduced from wet deposition fluxes, computed by subtracting dry deposition to total deposition. Results on scavenging ratios are high and variable:

from 1000 to 46000 for Al (dust proxy) and from 50 to 48000 for both Na and Mg (originating from sea-salt). There are two types of scavenging ratio values generally considered in the literature: 1) those relating surface aerosol concentration to aerosol wet deposition from observations (e.g. *Jickells and Spokes* [2001]) and 2) those which use a scavenging ratio relating modelled concentration and precipitation at different vertical heights, and wet deposition generated at the same level. Those values are  $SR=200$  which has been suggested for a typical oceanic atmosphere [*Jickells and Spokes*, 2001] and  $SR=750$  which is used in dust models [*Tegen et al.*, 2002; *Luo et al.*, 2003], respectively. Discrepancies between our observed SR and SR in literature explain discrepancy between our total deposition flux ( $642 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for 2005;  $659 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for 2009-2010) and the one proposed by *Wagner et al.* [2008] ( $38 \pm 14 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ), who used SR from *Jickells and Spokes* [2001] to compute his flux. This suggests that concentrations of aerosols we measured close to the surface are either *i)* not well collected or *ii)* not representative of the column-averaged aerosol concentration effectively scavenged by rain, as discussed hereafter:



**Figure A1-8:** Scavenging ratio (SR) computed for Al, Na and Mg and comparison with SR of atmospheric model based on indirect total deposition measurements.

i) High wind conditions encountered at Kerguelen might be an issue for representative aerosol sampling using a low-volume aerosol filtration system. We performed laboratory experiments in a wind tunnel [Alfaro *et al.*, 1997] to test the ambient aerosol collection efficiency of our sampling system. The filter holder was installed in the wind tunnel under the same geometry as in the field and we used a 6-channel (0.5-0.7, 0.7-1, 1-2, 2-5, and  $>5$   $\mu\text{m}$  particle optical diameter) laser particle counter (MetOne 237B, ) downstream the filter holder to measure variations in particle size distribution under different wind conditions. Wind speeds could be varied from 1.9 to 8.3  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . For each air flow speed, the experiment was performed 3 times. Relative to a reference quiet air conditions (2  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), we observed variations of the collected particle numbers from 0.8 to 1.3 for particles smaller than 5  $\mu\text{m}$  in diameter and from 0.8 to 1.1 for the largest channel ( $>5$   $\mu\text{m}$ ). On the field, our low volume aerosol collection system has also been reported to give results comparable to other filtration samplers in a similar environment to our study (François *et al.*, 1995): the maximal discrepancy between high and low volume systems is a factor 2 for Al and a factor 3 for sea salts. It is suggested that coarse particles could be responsible for this discrepancy and especially for sea-salt component. In case where large particles would be present at Kerguelen Islands, our scavenging ratio values might therefore be overestimated by a factor of 2 for Al and 3 for sea salts. The magnitude of these uncertainties do not explain large differences found between our computed SRs and those commonly admitted in literature.

ii) Because the concentration at the surface is quite different from the concentration aloft, where precipitation forms, the SRs are difficult to define from such surface observations, although *Jickells and Spokes* [2001] argue that  $\text{SR}=200$  is valid for a typical oceanic atmosphere. Some chemical transport models use a similar, although slightly larger value ( $\text{SR}=750$ ; e.g. in *Tegen et al.* [2002], *Luo et al.* [2003]), although models include more physically based parameterizations to calculate the wet deposition, based on the vertical distribution of dust concentration and precipitation

formation (e.g. *Rasch et al.* [2001]). The large discrepancy between our observed values (1000-45000) and those suggested by *Jickells and Spokes* [2001] as representative, highlight the difficulty in relating surface aerosol concentrations to aerosols scavenged by rain. The very low ground (this work) or sea [*Wagner et al.* 2008] level observed aerosol concentrations may be due to a frequent and purging washout of the boundary layer.

If we consider that literature values of SR reported above are representative of aerosol wet scavenging processes, aerosol concentrations at high altitude can be deduced from wet deposition using eq.2. Applying a SR of 750 to rainwater Al concentrations, we find Al particle concentrations between 9 and 36 ng m<sup>-3</sup> with a median value of 18 ng m<sup>-3</sup>. Based on this calculation, average dust particle concentrations in the column scavenged by rain are a factor ten higher than those at ground level (1.9 ng m<sup>-3</sup>; Table 2). A strong dust positive gradient from ground or sea level to higher altitude should exist. It is likely that crustal aerosols that reach Kerguelen Islands are exported from the continent within continental air masses that travel above the shallow marine atmospheric boundary layer of the Southern Ocean, resulting in a significant maximum concentration of aerosol particles of continental origin in altitude. This is also simulated by models [*Moxim et al.*, 2011] and observed over other oceanic areas, e.g. North Pacific [*Kritz et al.*, 1990], tropical [*Dulac et al.*, 2001] and subtropical [*Chazette et al.*, 2001] Atlantic Ocean.

Observed large variations of SR (Figure 8) further suggest that there is no correlation between surface aerosol concentrations and fluxes. We can therefore assume no correlation between high altitude and surface aerosol. This has been suggested to occur over large areas of the remote ocean in model studies (Figure 8 in *Mahowald et al.* [2003]). Using aerosol lidar remote sensing and surface *in situ* observations in the coastal environment of Goa on the western coast of India, *Chazette et al.* [2005] has shown such a significant de-correlation between aerosol measurements at

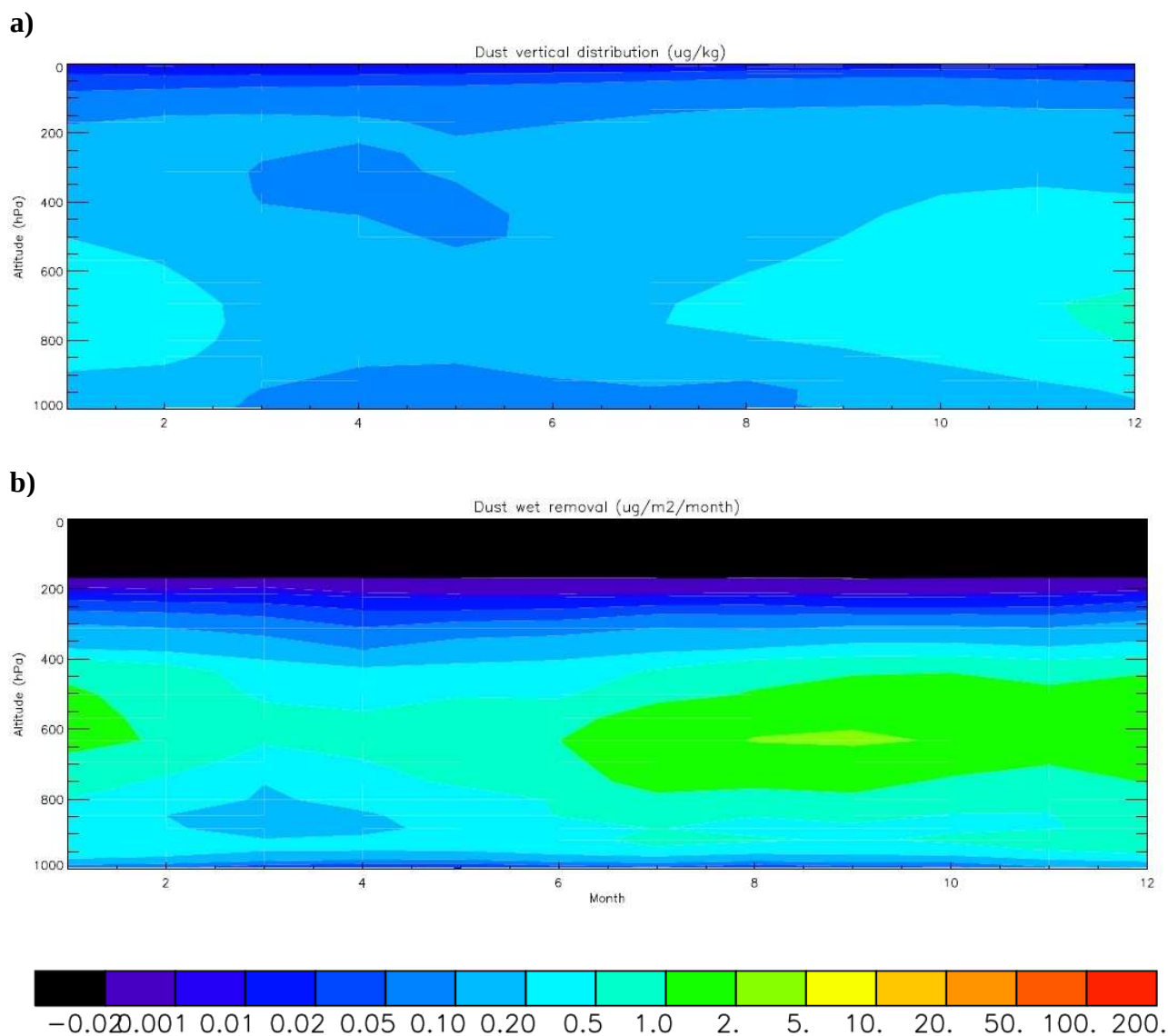
the surface and as low as 100 m above.

We can argue that indirect total deposition estimates based on surface aerosol concentration measurements are inappropriate over the Southern Ocean located around Kerguelen islands, and probably over all the sub-Antarctic region, and must be checked for other regions of the open ocean (for example in *Bowie et al.* [2009]). We can assume that the following conceptual transport and deposition mechanism for continental dust over oceanic areas applies in the Southern Ocean: dust aerosols are transported above rain clouds over long distances to reach the remote Southern Ocean; the marine boundary layer is continuously entraining dust from the free troposphere and is subject to a significant and effective scavenging. For the constituents with strong sea-salt sources (Na and Mg) it should be noted that their SR are usually lower, but they too can result from medium- to long-range transport of sea-salts to this site, 30 km downwind from the shore line and 250 m above sea level.

Modelled behaviour of dust aerosol (Figure 9a) also exhibits a vertical positive gradient, with a maximum in dust at 600 to 700 hPa. The model predicts that most of the removed dust comes from the upper levels (about 600 hPa), as suggested above (Figure 9b). The modelled concentrations at the midpoint of the bottom layer of the model are estimated to be between 130 and 260 ng m<sup>-3</sup> and are almost ten times higher than measured at the surface. Moreover, although the standard deviation relative to the magnitude of the observations is about right, suggesting the model is capturing the amount of variability at this site well, the correlation coefficient between modelled and observed concentrations is 0.05 suggesting it has no skill in capturing the seasonal cycle or events. Because modelled dust deposition flux fits well with observed, discrepancy between measured and modelled aerosol concentrations is likely due to the model errors in simulated the entrainment of aerosols into the boundary layer and subsequent transport to the bottom layer. Here we compared observations to



one model, but models have a wide variability in their simulation of surface concentration and deposition [Huneus *et al.*, 2011].



**Figure A1-9:** Seasonal cycle of (a) modelled dust vertical distribution and (b) dust wet removal at Jacky location during the years 2008 2009 and 2010. At ground level dust vary from 130 (March-September) to 260 (October-February)  $\text{ng m}^{-3}$ .

## **5. Conclusion**

Dust deposition derived from Al measurements and its abundance of 8.1% in the Earth's crust is  $659 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  at Kerguelen Islands. Fe and Co elemental ratios to Al are respectively 0.54 and  $2.6 \cdot 10^{-4}$ , corresponding to crustal ratios. Early studies hypothesized that atmospheric deposition is the main source of trace elements and nutrients to the open ocean [Buat-Ménard and Chesselet, 1979; Duce et Tindale, 1991; Duce et al., 1991; Fung et al., 2000]. *In situ* indirect estimates of atmospheric dust deposition flux based on surface aerosol concentration measurements have lead to revise downward this hypothesis in the southern Indian Ocean [Wagner et al., 2008]. By performing unprecedented direct deposition measurements of aluminium at Kerguelen Islands, we have shown in this study that deposition flux computed from surface aerosol concentration measurements using assumptions based on deposition velocities or scavenging ratios leads to atmospheric fluxes 20 times lower than those directly measured. This result reopens the debate on the importance of the atmospheric deposition flux over the Southern Ocean. Additional direct measurements of atmospheric deposition over this oceanic area and more generally over oceanic areas are needed in order to properly assess the atmospheric dust deposition flux and know its actual contribution to the regional marine biogeochemical cycles.

## **Acknowledgments :**

We would like to thank the IPEV institute and its staff, which supported our work (KEFREN and FLATOCOA programs) and has enabled us to perform field campaigns by taking over transportation of all the material deployed on the field by ship from France to Kerguelen Islands, as well as transportation and accommodation on site of the scientific staff. A special thank to Florent Montoya who provided the first year of sampling. We would like to acknowledge NSF grant 0932946.

## References :

- Alfaro, S. C., A. Gaudichet, L. Gomes and M. Maillé (1997), Modeling the size distribution of a soil aerosol produced by sandblasting, *Journal of Geophysical Research*, 102, 11239-11249, doi:10.1029/97JD00403.
- Arimoto, R., R.A. Duce, B.J. Ray, and C.K. Unni (1985), Atmospheric trace element at Enewetak Atoll: 2. Transport to the ocean by wet and dry deposition, *Journal of Geophysical Research*, 90, 2391-2408, doi:10.1029/JD090iD01p02391.
- Arimoto, R., R. Duce, B. Ray, A. Hewitt, J. Williams (1987), Trace elements in the atmosphere of American Samoa: Concentration and deposition to the tropical Pacific, *Journal of Geophysical Research*, 92, 0148-0227, doi:10.1029/JD092iD07p08465.
- Bergametti, G., R. Vie le Sage, B. Grubis, B. Dulieu, and C. Elichegaray (1982), Relation between particle concentration in the atmosphere and aerosol collection efficiency, *Environ. Technol. Lett.*, 3, 297-304, doi: 10.1080/09593338209384131
- Bhattachan, A., P. D'Odorico, M. C. Baddock, T. M. Zobeck, G. S. Okin and N. Cassar (2012), The Southern Kalahari: a potential new dust source in the Southern Hemisphere?, *Environ. Res. Lett.*, 7, 7pp, doi:10.1088/1748-9326/7/2/024001
- Blain, S., B. Quéguiner., L. Armand, S. Belviso, B. Bombled, L. Bopp, A. Bowie, C. Brunet, K. Brussaard, F. Carlotti, U. Christaki, A. Corbière, I. Durand, F. Ebersbach, J.L. Fuda, N. Garcia, L.J.A. Gerringa, F.B. Griffiths, C. Guigue, C. Guillelm, S. Jacquet, C. Jeandel, P. Laan, D. Lefèvre, C. Lomonaco, A. Malits, J. Mosseri, I. Obernosterer, Y.H. Park, M. Picheral, P. Pondaven, T. Remenyi, V. Sandroni, G. Sarthou, N. Savoye, L. Scouarnec, M. Souhault, D. Thuillers, K.R. Timmermans, T. Trull, J. Uitz, P. Van-Beek, M.J.W. Veldhuis, D. Vincent, E. Viollier, L. Vong, and T. Wagener (2007), Effect of natural iron fertilisation on carbon sequestration in the Southern Ocean, *Nature*, 446(7139), 1070-1074, doi:10.1038/nature/05700.
- Boyd, P.W., A.J. Watson, C.S. Law, E.R. Abraham, T. Trull, R. Murdoch, D.C. Bakker, A.R. Bowie, K.O. Buesseler, H. Chang, M. Charette, P. Croot, K. Downing, R. Frew, M. Gall, M. Hadfield, J. Hall, M. Harvey, G. Jameson, J. LaRoche, M. Liddicoat, R. Ling, M. Maldonado, R.M. McKay, S. Nodder, S. Pickmere, R. Pridmore, S. Rintoul, K. Safi, P. Sutton, R. Strzepek, K. Tanneberger, S. Turner, A. Waite, and J. Zeldis (2000), A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization, *Nature*, 407, 695-702, doi:10.1038/35037500.
- Bowen, H.J.M. (1966), *Trace Elements in Biochemistry*, Academic Press, New York, 250 p.
- Bowie, A.R., D. Lannuzel, T.A. Remenyi, T. Wagener, P.J. Lam, P.W. Boyd, C. Guieu, A. T. Townsend, and T.W. Trull (2009), Biogeochemical iron budgets of the Southern Ocean south of Australia: Decoupling of iron and nutrient cycles in the subantarctic zone by the summertime supply, *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 23, GB4034, doi:10.1029/2009GB003500.
- Buat-Ménard, P. and R. Chesselet (1979), Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 42, 399-411, doi:10.1016/0012-821X(79)90049-9.
- Cassar, N., M.L. Bender, B.A. Barnett, S. Fan, W.J. Moxim, H. Levy and B. Tilbrook (2007), The

- Southern Ocean: Biological Response to Aeolian Iron Deposition, *Science*, 317, 5841, 1067-1070, doi:10.1126/science.1144602.
- Caldeira, K., and P.B. Duffy (2000), The role of the Southern Ocean in uptake and storage of anthropogenic carbon dioxide, *Science*, 287, 620-622, doi:10.1126/science.287.5453.620.
- Chisholm, S.W. (2000), Stirring times in the Southern Ocean, *Nature*, 407, 685-687, doi:10.1038/35037696.
- Chazette, P., J. Pelon, C. Moulin, F. Dulac, I. Carrasco, W. Guelle, P. Bousquet, and P.-H. Flamant (2001), Lidar and satellite retrieval of dust aerosols over the Azores during SOFIA/AS-TEX, *Atmos. Environ.*, 35, 4297-4304, doi:10.1016/S1352-2310(01)00253-9.
- Chazette, P., P. Couvert, H. Randriamiarino, J. Sanak, B. Bonsang, P. Moral, S. Berthier, S. Salanave, F. Toussaint (2005), Three-dimensional survey of pollution during winter in French Alps valleys, *Atmos. Environ.*, 39, 1035-1047, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.10.014.
- de Baar, H.J.W., J.T.M. de Jong, D.C.E. Bakker, B M. Loscher, C. Veth, U. Bathmann, and V. Smetacek (1995), Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean, *Nature*, 373 (6513), 412-415, doi:10.1038/373412a0.
- Denman, K., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U.Lohmann, S Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang (2007), Coupling between changes in the climate system and biogeochemistry, in *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group 1 to the Fourth Assessment*, ed. DQS Solomon, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 499-587.
- Duce, R., and N.W. Tindale (1991), Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1715-1726, issn: 00243590.
- Duce, R., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Ménard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast, and M. Zhou (1991), The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 193-259, doi:10.1029/91GB01778.
- Dulac, F., P. Chazette, L. Gomes, B. Chatenet, H. Berger, and J.M. Vinicula Dos Santos (2001), A method for aerosol profiling in the lower troposphere with coupled scatter and meteorological rawinsondes and first data from the tropical Atlantic off Sahara, *J. Aerosol Sci.*, 32, 1069-1086, issn: 0021-8502.
- Ezat, U., and F. Dulac (1995), Granulométrie des aérosols minéraux à l'île d'Amsterdam et retombées sèches dans l'Océan Indien Austral, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 320, serie IIa, 9-14, issn:1251-8050.
- Erickson-III, D.J., J.L. Hernandez, P. Ginoux, W.W. Gregg, C. McClain, and J. Christian (2003), Atmospheric iron delivery and surface ocean biological activity in the Southern Ocean and Patagonian region, *Geophysical Research Letter*, 30, doi:10.1029/2003GL017241.
- François, F., W. Maenhaut, J.L. Colin, R. Losno, M. Schulz and T. Stahlschmidt (1995), Intercomparison of elemental concentrations in total and size-fractionated aerosol collected during the Mace Head experiment, april 1991, *Atmospheric Environment*, 29, 7, 837-849.
- Fung, I.Y., S.K. Meyn, I. Tegen, S.C. Doney, J.G. John, and J.K.B. Bishop (2000), Iron supply and

- demand in the upper ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 281-295, doi:10.1029/1999GB900059.
- Gao, Y., S.-M. Fan, and J.L. Sarmiento (2003), Aeolian iron input to the ocean through precipitation scavenging: A modelling perspective and its implication for natural iron fertilization in the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 108(D7), 4221, doi:10.1029/2002JD900725.
- Gomes, L., G. Bergametti, F. Dulac, U. Ezat (1990), Assessing the actual size distribution of atmospheric aerosols collected with a cascade impactor, *Journal of Aerosol Science*, Volume 21, Issue 1, Pages 47-51,53-59, ISSN 0021-8502, doi: 10.1016/0021-8502(90)90022-P.
- Han, Q., J. K. Moore, C. Zender, C. Measures, and D. Hydes (2008), Constraining oceanic dust deposition using surface ocean dissolved Al, *Global Biogeochemical Cycles*, 22, doi: 10.1029/2007/GB002975.
- Hand, J.L., N.M. Mahowald, Y. Chen, R.L. Siefert, C. Luo, A. Bubrananiam, and I. Fung (2004), Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications, *Journal of Geophysical Research*, 109, D17205, doi: 10.1029/2004JD004575.
- Huneeus, N., Schulz, M., Balkanski, Y., Griesfeller, J., Kinne, S., Prospero, J., Bauer, S., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Grini, A., Horowitz, L., Koch, D., Krol, M.C., Landing, W., Liu, X., Mahowald, N., Miller, R., Morcrette, J.-J., Myhre, G., Penner, J., Perlwitz, J., Siter, P., Takemura, T., Zender, C. (2011) Global dust model intercomparison in AEROCOM, *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1-36, doi:10.5194/acp-11-7781-2011.
- Jickells, T.D., and L. Spokes (2001), Atmospheric iron inputs to the ocean, in *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*, edited by D. A. Turner and K. A. Hunter and Hunter, pp. 85-121, John Wiley, Hoboken, NJ.
- Jickells, T.D., Z.S. An, K.K. Andersen, A.R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, J.J. Cao, P.W. Boyd, R.A. Duce, K.A. Hunter, H. Kawahata, N. Kubilay, J laRoche, P.S. Liss, N. Mahowald, J.M. Prospero, A.J. Ridgwell, I. Tegen, and R. Torres (2005), Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate, *Science*, 308, 67-71, doi:10.1126/science.1105959.
- Kalnay, E., Kanamitsu, M., Kistler, R., Collins, W., and others. (1996), The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 77 (3), 437-471, doi:10.1175/1520-0477(1996)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2.
- Kritz, M. A., J.-C. L. Roulley, and E.F. Danielsen (1990), The China Clipper—fast advective transport of radon-rich air from the Asian boundary layer to the upper troposphere near California, *Tellus*, 42B, 46-61, doi:10.1034/j-1600-0889.1990.00007.x.
- Luo, C., N.M. Mahowald, and J. del Corral (2003), Sensitivity study of meteorological parameters on mineral aerosol mobilization, transport, and distribution, *Journal of Geophysical Research*, 108(D15), 4447, doi: 10.1029/2003JD003483.
- Lutgens, E.J., and F. K. Tarbuck (2000), *Essentials of Geology*, 7<sup>th</sup> edn. Prentice Hall, New York.
- Mahowald, N. M., P. J. Rasch, B. E. Eaton, S. Whittlestone, and 151. Prinn (1997), Transport of <sup>222</sup>Rn to the remote troposphere using the Model of Atmospheric Transport and Chemistry and assimilated winds from ECMWF and the National Center for

- Environmental Prediction/NCAR, *Journal of Geophysical Research*, 102(D23), 28,139–28,151, doi:10.1029/97JD02084.
- Mahowald, N. M., C. Luo and J. del Corral (2003), Interannual variability in atmospheric mineral aerosols from a 22-year model simulation and observational data, *Journal of Geophysical Research*, 108, 4352, doi:10.1029/2002JD002821.
- Mahowald, N.M., A.R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, R.A. Duce, T.D. Jickells, N. Kubilay, J.M. Prospero, and I. Tegen (2005), Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 19, GB4025, doi:10.1029/2004GB002402.
- Mahowald, N.M (2007), Anthropocene changes in desert area: Sensitivity to climate model predictions, *Geophysical Research Letters*, 34, L18817, doi:10.1029/2007GL030472.
- Mahowald, N.M., S. Engelstaedter, C. Luo, A. Sealy, P. Artaxo, C. Benitez-Nelson, S. Bonnet, Y. Chen, P.Y. Chuang, D.D. Cohen, F. Dulac, B. Herut, A. M. Johansen, N. Kubilay, R. Losno, W. Maenhaut, A. Paytan, J.M. Prospero, L.M. Shank, and R.L. Siefert (2009), Atmospheric iron deposition: global distribution, variability, and human perturbations, *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 1, 245-278, doi:10.1146/annurev/marine.010908.163727.
- Mahowald, N.M., D. Ward, S. Kloster, M. Flanner, C. Heald, N. Heavens, P. Hess, J.-F. Lamarque, P. Chuang (2011), Aerosol impacts on climate and biogeochemistry, *Annual Reviews of Environment and Resources*, 36:45-74, doi: 10.1146/annurev-environ-042009-094507.
- Martin, J.H. (1990), Glacial-Interglacial CO<sub>2</sub> change: The iron hypothesis, *Paleoceanography* 5, 1-13, doi:10.1029/PA005i001p00001.
- Martinez-Garcia, A., Rosell-Mele, A., Jaccard, S.L., Geibert, W., Sigman, D.M., and Haug, G.H. (2011), Southern Ocean-climate coupling over the past four million years, *Nature*, 476, doi: 10.1038/nature10310.
- Measures, C. I., and S. Vink (2000), On the use of dissolved aluminium in surface waters to estimate dust deposition to ocean, *Global Biogeochemical Cycles.*, 14(1), 317-327, doi:10.1029/1999GB001188.
- Morel, F.M.M., and N.M. Price (2003), The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans, *Science*, 300, 944-948, doi:10.1126/science.1083545.
- Moxim, W.J., S.-M. Fan, and H. Levy II (2011), The meteorological nature of variable soluble iron transport and deposition within the North Atlantic Ocean basin, *Journal of Geophysical Research*, 116, D03203, doi:10.1029/2010JD014709.
- Prospero, J.M., P. Ginoux, O. Torres, S.E. Nicholson, and T.E. Gill (2002), Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 TOMS absorbing aerosol product, *Rev. Geophys.*, 40, doi: 10.1029/2000RG000095.
- Rasch P.J., W. Collins, B.E. Eaton (2001), Understanding the Indian ocean experiment (INDOEX) aerosol distributions with an aerosol assimilation, *Journal of Geophysical Research*, 106:7337–55. doi:10.1029/2000JD900508.
- Saito M.A., and J.W. Moffett (2004), Cobalt and nickel in the Peru upwelling region: A major flux of cobalt utilized as a micronutrient, *Global Biogeochemical Cycles*, 18, GB4030, doi:10.1029/2003GB002216.
- Saito M.A., J.W. Moffett, S.W. Chisholm and J.B. Waterbury (2002), Cobalt limitation and uptake in *Prochlorococcus*, *Limnol. Oceanogr.*, 47, 1629–1636, doi: 10.4319/lo.2002.47.6.1629.

- Sarmiento, J.L., T.M.C. Hughes, R.J. Stouffer, and S. Manabe (1998), Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming, *Nature*, 393, 245-249, doi:10.1038/30455.
- Schlitzer, R. (2000), Applying adjoint method for biogeochemical modeling: Export of particulate organic matter in the world ocean, *Inverse Methods in Global Biogeochemical Cycles*, AGU, Washington DC 20009, 107-124.
- Slinn, S.A., and Slinn, W. (1980), Predictions for particle deposition on natural waters, *Atmos. Environ.*, 14, 1013-1016, doi: 10.1016/0004-6981(80)90032-3.
- Taylor, S.R. (1964), Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285, doi:10.1016/0016-7037(64)90129-2.
- Taylor, S.R. and S.M. McLennan (1985), *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Oxford, Black-well Scientific Publishing 312.
- Tegen, I., S.P. Harrison, K. Kohfeld, I.C. Prentice, M. Coe, and M. Heimann (2002), Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: Results from model study, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4576, doi: 10.1029/2001JD000963.
- Vinogradov, A.P. (1959), *Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils*, Consultants Bureau, New York, 209 p.
- Wagener, T., C. Guieu, R. Losno, S. Bonnet and N. Mahowald (2008), Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications, *Global Biogeochemical Cycles*, 22, GB2006, doi: 10.1029/2007GB002984.
- Wedepohl, K. (1995), The Composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1217-1232, doi:10-1016/0016-7037(95)00038-2.
- Witt, M.L.I., T. A. Mather, A. R. Baker, J. C.M. De Hoog and D.M. Pyle (2010), Atmospheric trace metals over the south-west Indian Ocean: Total gaseous mercury, aerosol trace metal concentrations and lead isotope ratios, *Marine Chemistry*, 121, 2-16, doi: 10.1016/j.marchem.2010.02.005.
- Yeghicheyan, D., J. Carignan, M. Valladon, M. Bouhnik Le Coz, F. Le Cornec, M. Castrec-Rouelle, M. Robert, L. Aquilina, E. Aubry, C. Churlaud, A. Dia, S. Deberdt, B. Dupré, R. Freydier, G. Gruau, O. Hénin, A.-M. de Kersabiec, J. Macé, L. Marin, N. Morin, P. Petitjean and E. Serrat (2001), A Compilation of Silicon and Thirty One Trace Elements Measured in the Natural River Water Reference Material SLRS-R (NRC-CNRC), *Geostandards newsletter*, 25, 465-474, doi: 10.1111/j.1751-908X.2001.tb00617.x.
- Zender C., H. Bian, D. Newman (2003), Mineral dust entrainment and deposition (DEAD) model: description and 1990s dust climatology, *J. Geophys. Res.*, 108:4416, doi:10.1029/2002JD002775.

## **4. Conclusion du chapitre I**

Les flux de dépôt atmosphérique total de poussières et les concentrations d'aérosols prélevés aux îles Kerguelen, sur le site de « Jacky », viennent d'être présentés. Après validation analytique des mesures réalisées par ICP-AES (Al, Fe et Ti) et HR-ICP-MS (Co), les résultats ont été validés expérimentalement grâce à la concordance des flux entre les duplicats A et B. Lorsque les dispositifs de collecte n'étaient pas parfaitement positionnés, des différences de flux pouvant atteindre un facteur deux ont été observées entre les systèmes A et B, mettant en évidence la nécessité de réaliser un échantillonnage en duplicat dans une telle région océanique. L'hypothèse de contamination locale des échantillons de dépôt a été écartée grâce au calcul des rapports de concentrations Ti/Al observés dans ces échantillons et dans les sols collectés autour du site de prélèvement.

Les flux d'aluminium mesurés pour chaque échantillon mettent en évidence une saisonnalité du dépôt, le flux étant plus important au printemps austral, que l'on ne retrouve pas dans le modèle. Les flux de fer et de cobalt restent dans un rapport crustal constant avec le flux d'aluminium indiquant une origine crustale pour ces éléments.

Le flux de dépôt total de poussières, moyenné sur les périodes d'échantillonnage de 2005 et 2009-2010, est égal à  $650 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ . Il est en bonne adéquation avec le modèle atmosphérique global proposé par *Mahowald* [2007], mais il est aussi 20 fois supérieur à celui précédemment estimé aux Kerguelen à partir d'observations [*Wagner et al.*, 2008]. Cette différence s'explique par une sous-estimation du dépôt humide obtenu par calcul (equ.1 :  $F_{\text{wet}} = C_{\text{aerosols}} \text{SR RR}$ ) et utilisé dans l'étude *Wagner et al.* [2008]. Les coefficients d'abattement déterminés ici révèlent que l'aérosol prélevé au niveau de la surface de la Terre n'est pas représentatif de celui présent dans la colonne troposphérique, et par conséquent n'est pas représentatif du dépôt atmosphérique. Le calcul du dépôt



humide à partir de concentrations d'aérosols prélevés à la surface et de coefficients d'abattement constants trouvés dans la littérature est donc inapproprié pour cette région océanique lointaine. Ce dernier résultat ré-ouvre le débat sur l'importance du dépôt atmosphérique dans l'océan austral, jusqu'alors considéré comme un apport mineur en micronutriments pour le phytoplancton [Wagner *et al.*, 2008].

## **Chapitre II :**

# **Validation des méthodes analytiques pour l'analyse d'une large gamme d'éléments dans le dépôt atmosphérique.**

## **1. Introduction du chapitre II**

Les faibles concentrations des échantillons de dépôt collectés aux Kerguelen n'ont permis d'analyser qu'une gamme restreinte d'éléments majeurs et de métaux traces par ICP-AES. L'acquisition d'une HR-ICP-MS par le laboratoire a apporté la possibilité d'étendre cette gamme d'éléments analysés (cf chapitre III), puisque les limites de détections obtenues par HR-ICP-MS sont beaucoup plus basses, d'un à deux ordres de grandeurs, que celles obtenues par ICP-AES (cf Table A2-2). Lors de mon stage de master 2, j'ai appris à utiliser ce nouvel appareil arrivé depuis peu au LISA, à le régler et à en obtenir des analyses correctes. Une grande partie de mon travail de thèse a consisté à développer des méthodes d'analyse sur cet appareil adaptées aux échantillons peu concentrés des Kerguelen et de Crozet, puis à valider ces méthodes grâce à l'analyse des matériels de référence (CRM) SLRS-4 et SLRS-5<sup>19</sup>. La gamme d'éléments certifiés pour ces deux CRMs étant limitée, une première étude sur la composition élémentaire du SLRS-4 a été réalisée par *Yeghicheyan et al.* [2001]. Elle avait pour but de renseigner des valeurs cible de concentrations pour de nombreux éléments non-certifiés du SLRS-4 et ainsi de pouvoir valider leur mesure dans d'autres travaux, comme ça a été le cas pour le titane dans l'article I. Au cours de ma thèse, le SLRS-4 est devenu indisponible, car épuisé, et a donc été remplacé par le SLRS-5, pour lequel aucune étude similaire au SLRS-4 n'avait encore été réalisée. C'est pour combler à ce manque que le deuxième article présenté ci-dessous a été écrit.

## **2. Article**

---

<sup>19</sup> **SLRS-4, SLRS-5** : eaux de rivière couramment utilisée pour contrôler la qualité des mesures d'éléments majeurs et à l'état de traces dans les sciences de l'environnement

## **Article II :**

### **SLRS-5 elemental concentrations of thirty-three uncertified elements deduced from SLRS-5/SLRS-4 ratios**

Alexie Heimburger<sup>1</sup>, Mickael Tharaud<sup>2</sup>, Fabrice Monna<sup>3</sup>,  
Rémi Losno<sup>1</sup>, Karine Desboeufs<sup>1</sup>, Elisabeth Bon Nguyen<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR 7583, CNRS-Université Paris Est-Créteil-Université Paris Diderot, 61 av. Gal de Gaulle, F-94010 C France

<sup>2</sup> Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Institut de Physique du Globe de Paris, UMR 7154 CNRS, F-75013 Paris, France

<sup>3</sup> ARTÉHIS, UMR 6298, CNRS-Université de Bourgogne, Boulevard Gabriel, F-21000 Dijon, France.

Article soumis le 5 Mars 2012.

Accepté pour publication le 26 Juin 2012

dans GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL RESEARCH.

DOI : 10.1111/j.1751-908X.2012.00185.x

#### **Mots-clefs :**

Standard d'eau de rivière, rapports SLRS-5/SLRS-4, concentrations du SLRS-5, compilation, éléments traces.

#### **Résumé en français :**

Le standard d'eau de rivière SLRS-5 (NRC-CNRC) est couramment utilisé pour contrôler la qualité des mesures d'éléments majeurs et d'éléments traces. Les concentrations de silicium et de trente-et-

un éléments traces non certifiés ont été publiés pour le standard SLRS-4, mais pas encore pour le SLRS-5. Dans cette étude, des rapports SLRS-5/SLRS-4 ont été calculés à partir de mesures de SLRS-5 et de SLRS-4, effectuées par ICP-AES et HR-ICP-MS pour les éléments certifiés et pour trente-cinq éléments non certifiés (terres rares, B, Bi, Br, Cs, Ga, Ge, Hf, Li, Nb, P, Pd, Rb, Rh, S, Sc, Si, Sn, Th, Ti, Tl, Y). Les deux standards ont été mesurés immédiatement l'un après l'autre, de sorte que les rapports élémentaires calculés ne soient pas influencés de façon notable par les incertitudes d'étalonnage ou par une éventuelle dérive instrumentale sur le long terme. Ces rapports s'avèrent être en adéquation avec ceux déduits des valeurs certifiées. Nous proposons également les concentrations de trente-trois éléments non certifiés pour le SLRS-5, calculées en combinant les rapports SLRS-5/SLRS-4 et les concentrations de SLRS-4 publiées. Ces données permettent de fournir des valeurs cibles pour le SLRS-5, qui pourront être utiles lors de procédures de contrôle de qualité.

### **Abstract :**

The fifth version of natural river water certified reference material, SLRS-5 (National Research Council - Conseil National de Recherches Canada), is commonly used to control the quality of major and trace element measurements. Concentrations of silicon and thirty-one uncertified trace elements have been reported for the certified reference material SLRS-4, but they are not yet available for SLRS-5. Here, SLRS-5/SLRS-4 ratios were deduced from SLRS-5 and SLRS-4 measurements by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry and High Resolution – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry for certified elements and thirty-five uncertified elements (rare earth elements, B, Bi, Br, Cs, Ga, Ge, Hf, Li, Nb, P, Pd, Rb, Rh, S, Sc, Si, Sn, Th, Ti, Tl, Y). Both standards were measured directly one after the other, so that calculated elemental ratios would not be notably influenced either by calibration uncertainties or by

eventual long-term instrumental drift. The computed ratios are in good agreement with those deduced from the certified values. We also report concentrations for thirty-three uncertified elements in SLRS-5 by combining the measured SLRS-5/SLRS-4 ratios and the published SLRS-4 values. The resulting new dataset provides target SLRS-5 values, which will be useful in quality control procedures.

## **Introduction**

Natural river water certified reference material (CRM) SLRS-4 (Saint-Laurent River Surface) used to be distributed by the National Research Council – Conseil National de Recherches Canada (NRC-CNRC). It was routinely used by geochemists to control the accuracy of major and trace element analyses in water samples, *e.g.* in river water [Katarina *et al.*, 2009], seawater [Lawrence *et al.*, 2006, Bayon *et al.*, 2010], snow [Soyd-Erdene *et al.*, 2011] or ice samples [Krachler *et al.*, 2005]. Because of its large distribution in the past, the SLRS-4 composition was widely measured for certified elements and also often for uncertified elements. Inter-comparison results for uncertified elements provided by six laboratories have been compiled in Yeghicheyan *et al.* [2001]. SLRS-4 is no longer available, so previous studies reporting its chemical composition will become obsolete once the remaining bottles have been used up. A new CRM called SLRS-5 is now sold to replace SLRS-4, with the same set of certified elements (Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Sr, U, V, Zn, Ca, Mg, K, Na). Providing compositional values for uncertified elements in SLRS-5, as was done previously for SLRS-4, would therefore be useful. Absolute determination of these additional concentrations, which necessarily involves several independent laboratories, would require a considerable amount of work, and is not yet performed for SLRS-5. Assuming that data reported in Yeghicheyan *et al.* [2001], and supplemented by Rodushkin *et al.* [2005] and Lawrence *et al.* [2006], are accurate, an alternative method consists in measuring both SLRS-5 and

SLRS-4, calculating elemental ratios and deducing the uncertified SLRS-5 concentrations. If both standards are measured one after the other, the elemental ratios should not be notably influenced neither by external uncertainties of calibration nor by instrumental drift. Because the matrices and chemical compositions of both standards are quite similar, problems related to potential physical and chemical interferences should be limited by using a ratio calculation process. We therefore present calculated SLRS-5/SLRS-4 ratios for an extended set of elements measured using Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and/or High Resolution – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (HR-ICP-MS). SLRS-5 deduced concentrations can be used for future studies as guidelines values, as it was previously the case for SLRS-4.

## **Materials and methods**

### ***Cleaning procedure:***

All solutions were transferred into polypropylene vials which had been thoroughly washed using the following protocol: (i) washing with common dish detergent in a laboratory room; (ii) soaking for 24 h in a bath of 2% Decon<sup>®</sup> detergent diluted with reverse osmosis water; (iii) soaking from 24 h to 2 weeks in 2% v/v Normapur<sup>®</sup> analytic grade HCl (intense rinsing with reverse osmosis water is performed between each of these three first steps); (iv) rinsing with ultrapure water (Milli-Q or Elgapure systems) in an ISO 5 clean room; (v) soaking from 1 week to 3 months in a 5 % v/v Merk<sup>™</sup> Suprapur<sup>®</sup> HCl; (vi) rinsing six times with ultrapure water under an ISO 1 laminar flow hood; (vii) drying.

### ***Instrumentation and settings:***

Elemental concentrations in SLRS-4 and SLRS-5 were determined using a ThermoFisher Scientific

Element 2 HR-ICP-MS and/or a Spectro ARCOS ICP-AES, both installed in a clean room (ISO 5), equipped with autosamplers placed under laminar flow hoods (ISO 1). The temperature of the clean room was regulated at  $20.0 \pm 0.5$  °C. For the HR-ICP-MS, solutions were introduced into the plasma (i) via a concentric nebulizer ( $600 \mu\text{Lmin}^{-1}$ ) and a Scott spray chamber cooled with a Peltier effect at 4°C, or (ii) via an APEX HF desolvation system using a PFA ST micro-nebulizer with self aspiration allowing oxide formation to be divided by approximately a factor of two (Table 1). For the APEX (used for rare earth elements –REE- measurements), the nebulised solutions were transferred through a 150°C heated cyclonic PFA spray chamber, and then into a 2°C Peltier-cooled PFA condenser. Both sampler and skimmer cones were made from nickel. ICP-AES analyses were performed using either (i) a cross flow pneumatic nebulizer mounted in combination with a Scott spray chamber, or (ii) a CETAC AT ultrasonic nebulizer (USN) followed by a furnace/cooler desolvation system. The USN allows the signal intensity to be increased by a factor of 10. Detection limits (DLs) are at least 6 times better than when using a pneumatic nebulizer [Desboeufs et al., 2003, Asfaw and Beauchemin, 2010]. The USN evaporation and condensation temperatures were set at 120°C and 10°C, respectively. The HR-ICP-MS and ICP-AES operating parameters were optimized daily to obtain signals that were as sensitive and stable as possible (Table 1).

**Table A2-1: Operating conditions.**

	HR-ICP-MS Scott / APEX	ICP-AES
RF power (W)	1250	1350 – 1400
Plasma argon flow ( $\text{l min}^{-1}$ )	16	12
Auxiliary argon flow ( $\text{l min}^{-1}$ )	0.9 / 1.1	1
Nebuliser argon flow ( $\text{l min}^{-1}$ )	0.945 / 1.050	0.80 – 0.90
Sample flow ( $\text{ml min}^{-1}$ )	0.6 / free (~0.3)	0.5 – 2.0
Number of replicates	3	3 – 4



**Table A2-2: Acquisition settings and detection limits for all the measured elements.**

Element	m/z	Res.	DL MS (ng l <sup>-1</sup> )	λ (nm)	DL AES (ng l <sup>-1</sup> ) pneu / USN	Element	m/z	Res.	DL MS (ng l <sup>-1</sup> )	λ (nm)	DL AES (ng l <sup>-1</sup> ) pneu / USN
Al	27	m	60	167.078	800 / 200	Mo	95	l	3.6		
As	75	h	0.8			Na				330.237	7000 / 10000
B	11	l	15			Nb	93	l	0.04		
Ba	137	l	10	455.404	200 / 30	Nd	146	h	0.09*		
Bi	209	l	0.05			Ni	60	m	2.7	231.604	NM / 80
Br	79	h	NM			P	31	m	50	177.495	1000 / 300
Ca				317.933	30000 / 600	Pb	208	l	0.1		
Cd	111	l	0.7			Pd	105	l	NM		
Cs	133	l	NM			Pr	141	h	0.03*		
Ce	140	h	0.3*			Rb	85	l	0.6		
Co	59	m	0.3			Rh	103	l	NM		
Cr	52	m	0.3	267.716	NM / 60	S				180.731	4000 / 1000
Cu	63	m	0.9			Sb	121	l	0.2		
Dy	163	h	0.02*			Sc	45	m	0.3		
Eu	153	h	0.2*			Si				251.612	5000 / 17000
Er	166	h	0.05*			Sm	147	h	0.04*		
Fe	56	m	2	259.941	500 / 200	Sn	118	l	0.3		
Ga	69	m	NM			Sr	88	l	2.7	407.771	40 / 20
Gd	157	h	0.2*			Tb	159	h	0.02*		
Ge	72	h	NM			Th	232	l	0.4		
Hf	178	l	0.1			Ti	47	m	18	336.121	300 / 40
Ho	165	h	0.01*			Tl	205	l	0.01		
K				766.491	2000 / 200	Tm	169	h	0.01*		
La	139	h	0.07*			U	238	l	0.02		
Li	7	l	4.5	670.780	500 / 10	V	51	m	0.1	311.071	NM / 90
Lu	175	h	0.01*			Y	89	l	0.2		
Mg				285.213	2000 / 100	Yb	172	h	0.05*		
Mn	55	m	3.2	257.611	100 / 10	Zn	66	m	90	206.200	300 / 50

m/z = mass of the isotope considered; Res.= resolution; h = high resolution (10000),

m = medium resolution (≈ 4000), l = low resolution (≈ 300);

DL MS = detection limits for HR-ICP-MS, in ng l<sup>-1</sup>;

\* = APEX as sample introduction system

λ = wavelength in nm; DL AES = detection limits for ICP-AES using a pneumatic nebulizer (pneu.) or an ultrasonic nebulizer (USN), in ng l<sup>-1</sup>;

The elements were analyzed (i) using ICP-AES only, for the most concentrated (Na, Ca, Mg, S, Si, and K), (ii) using HR-ICP-MS equipped with one of its introduction systems (Table 1) for the elements with concentrations under the analytical DLs of ICP-AES, or (iii) using both methods (Table 2). Except for REE, isotope and resolution settings for the HR-ICP-MS were those recommended by the supplier (Table 2). All kinds of interferences, including isobaric, oxide, hydroxide, hydride, nitride and Ar-related interferences were systematically envisaged. Their influence was maintained at a negligible level by running the mass spectrometer in "medium" or "high" resolution mode (resolution  $\approx$  4000 and 11000 respectively) when needed, as there is neither isobaric interference, nor oxide formation for the m/z at which the targeted elements were measured. In particular, REE were analyzed using high resolution mode where oxides interferences were well separated. Wavelength values for ICP-AES measurements were selected according to the signal-to-noise ratios and potential interferences (Table 2). They also mostly correspond to those recommended by the supplier.

### **Measurements:**

External calibration was performed for the elements of Table 2, except for Br, Cs, Ga, Ge, Pd, and Rh, which were measured by HR-ICP-MS only but not calibrated. For the latter, only the SLRS-5/SLRS-4 ratios in terms of ion fluxes were computed and discussed below. For the other elements, five concentrated multi-elemental stock solutions were diluted from 0.5 to 5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  with 1% v/v high-purity nitric acid (*Ultrapure*<sup>®</sup> from *Merck*<sup>TM</sup>) in ultrapure water and used to calibrate the HR-ICP-MS. ICP-AES is calibrated using a 2 to 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  range.  $R^2$  values of the calibration regressions appeared to be always better than 0.99. Numerous analytical blanks were prepared with 10 mL of 1% v/v *Romil-UpA*<sup>TM</sup>  $\text{HNO}_3$  diluted with ultrapure water. Between 3 and 7 blanks were inserted in each analytical set to assess the instrumental DLs, calculated in the usual manner:

$DLs = t_{(\alpha=0.01, v=n-1)} \cdot SD$  (Table 2), with an one-sided  $t$  value, and SD corresponding to the standard deviation of blanks. Ion fluxes of blanks always appeared to be negligible in regard with those produced by SLRSs, so that blank corrections were not required. SLRS-4 and SLRS-5 solutions, already acidified by the supplier, were analyzed using both ICPs (and both introduction systems for ICP-AES and HR-ICP-MS) over almost one year by different operators. All SLRS-5 and SLRS-4 measurements were run consecutively, regardless of the instrument used.

### **Statistical procedure:**

Tests, including Shapiro–Wilk normality tests and comparisons of means by  $t$ -tests, as well as 95% confidence intervals of the means, were computed using free R software (<http://www.r-project.org/>, R. Development core team 2011), and the implemented “stats” package. As several elements were analyzed, numerous statistical tests had to be performed. To maintain an overall type-1 error at 5%, a sequential Bonferroni correction [Holm, 1979] was operated manually at the end of the whole process in order to adjust the threshold for significance of the  $p$ -values.

## **Results and discussion**

### **Detection limits:**

DLs were calculated for HR-ICP-MS and ICP-AES (Table 2). They appeared to be widely below the SLRS-4 and SLRS-5 certified values (Tables 3-4) and the concentrations proposed by Yeghicheyan *et al.* [2001] and Rodushkin *et al.* [2005] (Table 5), demonstrating the efficiency of our washing procedure, as well as the sensitivity and the stability of the instruments. The lowest DLs are, as expected, reached by HR-ICP-MS, followed by ICP-AES coupled with USN, and finally ICP-AES mounted with the pneumatic nebulizer (Table 2). The only notable exception to this trend

concerns Zn, where the DL for ICP-AES equipped with USN is better than the one obtained using HR-ICP-MS. Certified concentrations of Zn, Cr and Ni are just 3 times above their respective DLs measured by ICP-AES coupled with pneumatic (for Zn) and USN (for Cr and Ni); those results are therefore disregarded in the discussion that follows.

**Table A2-3:** SLRS-4 certified concentrations, measured values expressed as recovery rate (mean, between brackets: minimum and maximum) and reproducibility expressed as RSD%.

Element	Certified concentrations ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	<i>n</i> by HR-ICP-MS	HR-ICP-MS (%)	RSD%	<i>n</i> by ICP-AES	ICP-AES (%)	RSD%
Al	54 ± 4	5	98 [87 ; 102]	2.4	26	108 [97 ; 119]	6.9
As	0.68 ± 0.06	25	123 [101 ; 145]	12			
Ba	12.2 ± 0.6	25	110 [101 ; 124]	6.2	25	108 [95 ; 120]	6.8
Cd	0.012 ± 0.002	25	132 [113 ; 164]	11			
Co	0.033 ± 0.006	25	126 [107 ; 154]	14			
Cr	0.33 ± 0.02	25	99 [95 ; 107]	3.7			
Cu	1.81 ± 0.08	25	109 [101 ; 120]	5.6			
Fe	103 ± 5	5	101 [100 ; 103]	1.1	25	98 [87 ; 106]	6.5
Mn	3.37 ± 0.18	25	107 [100 ; 118]	4.4	26	101 [81 ; 120]	11
Mo	0.21 ± 0.02	25	114 [102 ; 138]	9.1			
Ni	0.67 ± 0.08	25	116 [110 ; 128]	3.9			
Pb	0.086 ± 0.007	25	88 [65 ; 118]	24			
Sb	0.23 ± 0.04	25	138 [122 ; 150]	6.5			
Sr	26.3 ± 3.2	5	110 [109 ; 112]	1.4	24	111 [92 ; 129]	9.5
U	0.050 ± 0.003	25	92 [83 ; 99]	5.7			
V	0.32 ± 0.03	25	108 [89 ; 123]	12			
Zn	0.93 ± 0.10	25	117 [104 ; 140]	21	15	114 [88 ; 154]	26
Ca	6200 ± 200				25	91 [80 ; 99]	6.9
Mg	1600 ± 100				25	101 [89 ; 114]	8.9
K	680 ± 20				26	117 [98 ; 144]	19
Na	2400 ± 200				12	90 [78 ; 109]	9.8

*n*: number of measurements. Uncertainties of certified concentrations given at 2 SD.

**Table A2-4:** SLRS-5 certified concentrations, measured values expressed as recovery rate (mean, between brackets: minimum and maximum) and reproducibility expressed as RSD%.

Element	Certified concentrations (µg l <sup>-1</sup> )	n by HR-ICP-MS	HR-ICP-MS (%)	RSD%	n by ICP-AES	ICP-AES (%)	RSD%
Al	49.5 ± 5.0	5	94 [92 ; 96]	1.8	26	107 [94 ; 141]	7.2
As	0.413 ± 0.039	25	112 [93 ; 132]	11			
Ba	14.0 ± 0.5	25	106 [97 ; 117]	6	25	110 [96 ; 139]	5.9
Cd	0.0060 ± 0.0014	25	160 [123 ; 197]	13			
Co	0.05*	25	118 [103 ; 138]	10			
Cr	0.208 ± 0.023	25	112 [103 ; 120]	3.8			
Cu	17.4 ± 1.3	25	107 [99 ; 118]	4.8			
Fe	91.2 ± 5.8	5	101 [100 ; 103]	0.9	25	103 [91 ; 118]	6.7
Mn	4.33 ± 0.18	25	102 [95 ; 112]	3.8	26	99 [81 ; 123]	10
Mo	0.27 ± 0.04	25	90 [79 ; 105]	8			
Ni	0.476 ± 0.064	25	112 [101 ; 123]	5.9			
Pb	0.081 ± 0.006	25	89 [65 ; 119]	24			
Sb	0.3*	25	123 [112 ; 131]	5			
Sr	53.6 ± 1.3	5	102 [101 ; 103]	0.8	24	105 [87 ; 129]	9.1
U	0.093 ± 0.006	25	97 [92 ; 102]	2.9			
V	0.317 ± 0.033	25	108 [89 ; 123]	12			
Zn	0.845 ± 0.095	25	131 [93 ; 170]	20	15	114 [89 ; 158]	20
Ca	10500 ± 400				25	85 [80 ; 106]	5.9
Mg	2540 ± 160				25	104 [92 ; 122]	9
K	839 ± 36				26	138 [103 ; 195]	22
Na	5380 ± 100				12	96 [84 ; 117]	11

n: number of measurements. Uncertainties of certified concentrations given at 2 SD.

\*: informative values provided without associated uncertainties by the NRC-CNRC

**Table A2-5:** SLRS-4 published concentrations; our measured values expressed as recovery rate (mean, between brackets: minimum and maximum) and reproducibility expressed as RSD%

	<i>n</i>	Published concentrations	Recovery percentage	RSD%
<b>REE (ng l<sup>-1</sup>)</b>				
La	3	287 ± 16	101 [92;110]	0.4
Ce	3	360 ± 24	101 [92;111]	1.3
Pr	3	69.3 ± 3.6	97 [88;106]	1.2
Nd	3	269 ± 28	97 [89;106]	2.0
Sm	3	57.4 ± 5.6	97 [90;107]	2.2
Eu	3	8.0 ± 1.2	96 [87;107]	2.3
Gd	3	34.2 ± 4.0	97 [90;108]	2.8
Tb	3	4.3 ± 0.8	93 [84;100]	2.5
Dy	3	24.2 ± 3.2	91 [83;98]	0.8
Ho	3	4.7 ± 0.3	92 [83;99]	2.3
Er	3	13.4 ± 1.2	88 [82;97]	2.5
Tm	3	1.7 ± 0.4	100 [93;108]	2.4
Yb	3	12.0 ± 0.8	92 [84;101]	3.2
Lu	3	1.9 ± 0.2	93 [86;101]	2.3
<b>Other elements (µg l<sup>-1</sup>)</b>				
B	15	5.95 ± 0.44	89 [85;94]	4.0
Bi	15	0.0022 ± 0.0004*	98 [87;111]	8.5
Hf	15	0.0033 ± 0.0012*	81 [64;96]	10.0
Li	31	0.54 ± 0.14	129 [121;137]	4.3
Nb	10	0.0041 ± 0.0006*	90 [84;98]	4.8
P	40	9.13 ± 1.56	71 [69;74]	2.0
Rb	15	1.53 ± 0.10	104 [99;110]	2.5
Sc	15	0.012 ± 0.002*	92 [85;103]	5.5
Si	6	1864 ± 96	107 [106;109]	1.2
Sn	15	0.0080 ± 0.0002*	91 [79;106]	11.2
Th	15	0.018 ± 0.006	102 [92;111]	3.8
Ti	39	1.46 ± 0.02	90 [86;95]	2.6
Tl	10	0.0076 ± 0.0012	66 [65;67]	1.2
Y	10	0.15 ± 0.02	87 [83;90]	2.4

*n*: number of measurements. Uncertainties of published concentrations given at 2 SD.

All concentrations used as reference values come from Yeghicheyan *et al.* (2001), except \* from Rodushkin *et al.* (2005)

***Accuracy and reproducibility of measurements:***

As no instrumental drift correction was applied except for REE (where Ba was used as internal standard because of the duration of runs), the accuracy of concentrations expressed from initial calibrations was probably not optimum. Recovery percentages of individual measurements with respect to SLRS-4 and SLRS-5 certified values or concentrations of SLRS-4 reported by *Yeghicheyan et al.* [2001] and *Rodushkin et al.* [2005] usually vary between 70% and 130%, except for As, Cd, Co, K, Mo, Pb, Sb, Tl and Zn (Tables 3-5). Reproducibility was computed from all the SLRS-4 and SLRS-5 measurements and expressed in terms of relative standard deviations (RSD %). Except for some elements (As, Cd, Co, K, Pb, Sn, Zn), RSDs% were below 10% for both ICP-AES and HR-ICP-MS, (Tables 3-5). It is known that K, along with heavier alkaline elements, cannot be measured accurately using ICP-AES. Random contaminations cannot be excluded for As, Cd, Co, Pb, Sn and Zn present at trace levels.

***SLRS-5/SLRS-4 concentration ratios for certified elements:***

A ratio calculation was performed for each couple of measured SLRS-5 and SLRS-4 values. Distributions of As, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, U, Zn, Ca, Mg, and Na ratios obtained using HR-ICP-MS and ICP-AES did not appear to differ significantly from the normal distribution. When results from both ICPs were available for those elements, and when their means did not significantly differ, results were pooled. Averaged and 95% confidence intervals (CIs) were calculated (Table 6). Distribution of V concentrations, only available in HR-ICP-MS, differed significantly from normality, so that the 95% CI was calculated by bootstrapping (Efron 1979, Marques de S à 2007). Al, Fe, and Ba ratios exhibited near normal distributions for both HR-ICP-MS and ICP-AES but, although only slight, the difference between their means was significant (Al:  $0.877 \pm 0.007$  Vs  $0.903 \pm 0.011$ , Fe:  $0.888 \pm 0.010$  Vs  $0.914 \pm 0.009$ , and Ba:  $1.11 \pm 0.01$  Vs

1.16 ± 0.01, for HR-ICP-MS and ICP-AES, respectively – 95% confidence level of the mean, Table 6). There is no obvious reason, such as the presence of specific interferences, to privilege one method over the other. As a consequence, both estimates were retained (Table 6).

Most of the measured elemental ratios are in perfect agreement with those computed from both certificates. The only exceptions to this trend concern K ratios for which significant differences between certified and measured ratios were observed: 1.23 ± 0.06 Vs 1.40 ± 0.02.

Except Cd, for which the RSD% of the measured SLRS-5/SLRS-4 ratio is above 10%, the RSDs % of the other elemental ratios are around 3-4% (Table 6), in other words much better than the RSDs % calculated on the basis of the individual measurements. This demonstrates the efficiency of the ratio calculation process in reducing the influence of instrumental drift or problems related to interferences for both instruments; both standard measurements are likely to be affected in the same way. Interestingly, the 95% CIs of the mean ratios reported here are between 2 and 20 times lower than those issued from the error propagation of the certified and published values for both SLRS CRMs.

#### ***SLRS-5/SLRS-4 ratio and SLRS-5 concentrations for uncertified elements:***

Table 7 reports SLRS-5/SLRS-4 ratios for REE, and the other uncertified elements. None of the measured ratios for uncertified elements differ from normal distribution. 95% CIs were therefore calculated as for certified elements. SLRS-5/SLRS-4 ratios of REE evolve in a narrower range (from 0.66 to 0.80, except for Sm: 0.56) than the other uncertified elements (from 0.39 to 2.06), probably because the REE reflect the geological nature of the weathered watershed, which is obviously not supposed to vary over such a short time scale. RSDs% of SLRS-5/SLRS-4 ratios for uncertified elements are below 17% and even less than 5% for most of them, most notably the REE.



Deduced SLRS-5 concentrations were computed by multiplying the measured ratios by the SLRS-4 concentrations proposed by *Yeghicheyan et al.* [2001], *Rodushkin et al.* [2005] or *Lawrence et al.* [2006]. Because uncertified SRLS-5 values have not yet been published, it was impossible to check formally the accuracy of our deduced concentrations.

**Table A2-6:** SLRS-5/SLRS-4 elemental concentration ratios.

Element	Certified concentrations ratios	Measured ratios	Associated RSD%
Al	0.92 ± 0.11	0.903 ± 0.011 / 0.877 ± 0.007 <sup>a</sup>	3.1
As	0.61 ± 0.08	0.55 ± 0.01	3.1
Ba	1.15 ± 0.07	1.16 ± 0.01 / 1.11 ± 0.01 <sup>a</sup>	3.1
Cd	0.50 ± 0.14	0.62 ± 0.04	14.3
Cr	0.63 ± 0.08	0.72 ± 0.01	2.2
Co	1.52 ± 0.28*	1.42 ± 0.03	4.6
Cu	9.61 ± 0.83	9.51 ± 0.06	1.6
Fe	0.89 ± 0.07	0.888 ± 0.010 / 0.914 ± 0.009 <sup>a</sup>	2.4
Mn	1.28 ± 0.09	1.24 ± 0.01	3.3
Mo	1.29 ± 0.27	1.02 ± 0.01	3.4
Ni	0.71 ± 0.13	0.69 ± 0.02	6.0
Pb	0.94 ± 0.10	0.95 ± 0.01	2.1
Sb	1.30 ± 0.23*	1.17 ± 0.01	2.5
Sr	2.04 ± 0.25	1.91 ± 0.02	2.9
U	1.86 ± 0.17	1.97 ± 0.05	6.0
V	0.99 ± 0.14	0.96 ± 0.02	4.3
Zn	0.91 ± 0.14	0.85 ± 0.02	7.6
Ca	1.69 ± 0.08	1.75 ± 0.03	3.6
Mg	1.59 ± 0.14	1.59 ± 0.02	3.1
Na	2.24 ± 0.19	2.38 ± 0.06	3.8

For certified elements, combined uncertainties of the ratios are given at 2 SD considering both individual errors, except (\*) for which only SLRS-4 uncertainties are provided.

Uncertainties of the means for measured ratios are given at 95% confidence level.

<sup>a</sup> : ratios calculated from HR-ICP-MS / ICP-AES measurements.

## **Conclusion**

By measuring SLRS-5/SLRS-4 ratios and combining SLRS-4 values proposed by *Yeghicheyan et al.* [2001], *Rodushkin et al.* [2005] and *Lawrence et al.* [2006], we are able to calculate SLRS-5 concentrations for thirty-three uncertified elements. Our ratio measurements for certified elements correspond closely to the actual certified value ratios. This demonstrates that the ratio calculation process from successive measurements compensates sufficiently for any eventual trouble relating to calibration and also reduces interference impacts. SLRS-5 concentrations deduced for uncertified elements, including REE, can therefore be used as initial guidelines for accuracy control in any future water analyses. A compilation of SLRS-5 concentrations based on a proper multiple-laboratory inter-calibration, similar to the one performed by *Yeghicheyan et al.* [2001], would nonetheless be very welcome.

## **Acknowledgments :**

We are grateful to the anonymous reviewers whose judicious comments improved the manuscript.

**Table A2-7:** SLRS-5/SLRS-4 elemental concentration ratios for uncertified elements and deducted SLRS-5 concentrations.

Element	n	Measured ratios	Associated RSD%	Deducted SLRS-5 concentration
REE #				(ng l <sup>-1</sup> )
La	6	0.682 ± 0.003	0.4	196 ± 11 <sup>a</sup>
Ce	6	0.655 ± 0.009	1.3	236 ± 16 <sup>a</sup>
Pr	6	0.677 ± 0.009	1.2	46.9 ± 2.5 <sup>a</sup>
Nd	6	0.687 ± 0.016	2.0	185 ± 20 <sup>a</sup>
Sm	6	0.564 ± 0.015	2.2	32.4 ± 3.3 <sup>a</sup>
Eu	6	0.694 ± 0.018	2.3	5.6 ± 1.4 <sup>c</sup>
Gd	6	0.727 ± 0.024	2.8	24.9 ± 3.0 <sup>a</sup>
Tb	6	0.748 ± 0.021	2.5	3.2 ± 0.6 <sup>a</sup>
Dy	6	0.754 ± 0.007	0.8	18.2 ± 2.5 <sup>a</sup>
Ho	6	0.766 ± 0.020	2.3	3.6 ± 0.5 <sup>a</sup>
Er	6	0.784 ± 0.023	2.5	10.5 ± 1.0 <sup>a</sup>
Tm	6	0.782 ± 0.022	2.4	1.3 ± 0.3 <sup>a</sup>
Yb	6	0.774 ± 0.028	3.2	9.3 ± 0.7 <sup>a</sup>
Lu	6	0.795 ± 0.021	2.3	1.5 ± 0.2 <sup>a</sup>
Other elements				(µg l <sup>-1</sup> )
B	15	1.25 ± 0.03	4.2	7.46 ± 0.58 <sup>a</sup>
Bi	15	0.39 ± 0.02	7.6	0.00086 ± 0.00016 <sup>b</sup>
Br	10	0.39 ± 0.02	6.3	18.8 ± 1.8 <sup>a</sup>
Cs	10	0.63 ± 0.02	3.3	0.0057 ± 0.0013 <sup>a</sup>
Ga	10	1.24 ± 0.07	7.7	0.015 ± 0.001 <sup>a</sup>
Ge	9	0.63 ± 0.02	5.1	0.0063 ± 0.0038 <sup>a</sup>
Hf	15	0.87 ± 0.07	14.1	0.0029 ± 0.0011 <sup>b</sup>
Li	31	0.93 ± 0.02	5.9	0.50 ± 0.13 <sup>a</sup>
Nb	15	0.93 ± 0.03	4.0	0.0038 ± 0.0006 <sup>b</sup>
P	40	1.43 ± 0.02	5.3	13.1 ± 2.2 <sup>a</sup>
Pd	10	1.41 ± 0.04	3.5	0.003 ± 0.002 <sup>a</sup>
Rb	15	0.80 ± 0.01	1.7	1.23 ± 0.08 <sup>a</sup>
Rh	10	2.06 ± 0.12	8.2	*
S	24	1.00 ± 0.01	1.8	*
Sc	15	0.72 ± 0.02	6.0	0.0087 ± 0.0015 <sup>b</sup>
Si	23	1.01 ± 0.01	2.4	1881 ± 99 <sup>a</sup>
Sn	15	0.71 ± 0.06	16.4	0.0057 ± 0.0005 <sup>b</sup>
Th	15	0.59 ± 0.02	4.7	0.011 ± 0.004 <sup>a</sup>
Ti	39	1.56 ± 0.03	5.2	2.28 ± 0.05 <sup>a</sup>
Tl	10	0.55 ± 0.02	4.0	0.0042 ± 0.0007 <sup>a</sup>
Y	10	0.79 ± 0.01	1.4	0.12 ± 0.01 <sup>a</sup>

suite Tableau II-7 :

*n*: number of measurements.

<sup>a</sup>: SLRS-4 values used from Yeghicheyan *et al.* (2001),

<sup>b</sup>: SLRS-4 values used from Rodushkin *et al.* (2005),

<sup>c</sup>: SLRS-4 values used from Lawrence *et al.* (2006)

\*: no value available in the literature. All uncertainties are given at 95% confidence level.

<sup>#</sup>: Because of the duration of REE measurements using high resolution mode (about 90 min per sample), the instrumental drift was checked (and corrected) using an internal standard of Ba.

## References :

### **Asfaw A. and Beauchemin D. (2010)**

Improvement of the capabilities of inductively coupled plasma optical emission spectrometry by replacing the desolvation system of an ultrasonic nebulization system with a pre-evaporation tube, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65, 376-384.

### **Bayon G., Birot D., Bollinger C. and Barrat J.A. (2010)**

Multi-Element Determination of Trace Elements in Natural Water Reference Materials by ICP SFMS after Tm Addition and Iron Co-precipitation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35, 145-153.

### **Desboeufs K. V., Losno R., Collin J. L. (2003)**

Figures of merit of pneumatic and ultrasonic sample introduction systems in inductively coupled Plasma-multichannel-based emission spectrometry in an ultra-clean environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 567-573.

### **Efron B. (1979)**

Bootstrap Methods: Another Look at the Jackknife. *The Annals of Statistics* 7 (1): 1–26.

### **Holm S. (1979)**

A simple sequentially rejective multiple test procedure. *Scandinavian Journal of Statistics*, 6, 65-70.

### **Katarina R.K., Oshima M., Motomizu S. (2009)**

On-line collection/concentration and determination of transition and rare-earth metals in water samples using Multi-Auto-Pret system couple with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta*, 78, 1043-1050.

### **Krachler M., Zheng J., Fisher D., Shoty W. (2005)**

Analytical procedures for improved trace element detection limits in polar ice from Arctic Canada using ICP-SMS. *Analytica Chimica Acta*, 530, 291-298.

**Lawrence M.G., Greig A., Collerson K.D., Kamber B.S. (2006)**

Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS. Applied Geochemistry, 21, 839-848.

**Marques de Sá J. P. (2007)**

Applied Statistics Using SPSS, STATISTICA, MATLAB and R © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 520 pp.

**Rodushkin I., Nordlund P., Engström E. and Baxter D.C. (2005)**

Improved multi-elemental analyses by inductively couple plasma-sector field mass spectrometry through methane addition to the plasma. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20, 1250-1255.

**R Development Core Team (2011)**

R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.

**Soyol-Erdene T.-O., Huh Y., Hong S., Hwang H.J. and Do Hur S. (2011)**

Quantification of Ultra Trace Levels of Pt, Ir and Rh in Polar Snow and Ice Using ICP-SFMS Coupled with a Pre Concentration and Desolvation Nebulization System. Bulletin of the Korean Chemical Society, 32, 2105-2108.

**Yeghicheyan, D., Carignan J., Valladon M., Bouhnik Le Coz M., F. Le Cornec, Castrec Rouelle M., Robert M., Aquilina L., Aubry E., Churlaud C., Dia A., Deberdt S., Dupré B., Freydier R., Gruau G., Hénin O., De Kersabiec A-M., Macé J., Marin L., Morin N., Petitjean P., Serrat E. (2001)**

A Compilation of Silicon and Thirty One Trace Elements Measured in the Natural River Water Reference Material SLRS-R (NRC-CNRC). Geostandards newsletter, 25, 465-47

### 3. Une nouvelle méthode pour l'analyse des terres rares

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe « Instrumentation and settings » de l'article II, les isotopes choisis pour l'analyse par HR-ICP-MS (Table A2-2) sont ceux recommandés par le constructeur ; les résolutions choisies également, à l'exception près des terres rares (REE). Les différentes interférences ionomoléculaires de la plupart de ces isotopes sont bien séparées de leur pic de masse grâce à l'analyse en moyenne ou haute résolution quand cela est nécessaire. Ce n'est par contre pas le cas pour certains REE ni pour le cadmium ( $^{111}\text{Cd}$ ), qui est entre autre interféré par l'oxyde de molybdène ( $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ ) dont on ne peut s'affranchir même en haute résolution [Rodushkin *et al.*, 2005].

Les REE ont été analysés en haute résolution ( $m/z > 10000$ ) après avoir étudiée l'influence de leurs interférences sur les mesures obtenues. Par défaut, ces éléments sont proposés à l'analyse en basse résolution ( $m/z \sim 300$ ). L'analyse de ces éléments dans le SLRS-4 en basse résolution a révélé que l'euporium, le gadolinium et le terbium sont fortement interférés : leur taux de recouvrement (« recovery percentage » ou « recovery rate » dans l'article II ; exprimé en pourcentage et défini comme étant la concentration mesurée d'un isotope divisée par la concentration certifiée de cet isotope ou publiée dans Yeghicheyan *et al.* [2001]) sont égaux à 157 %, 122 % et 155 % respectivement (Figure II-1). Les autres REE présentent des taux de recouvrements corrects de  $100 \% \pm 10 \%$ . L'euporium ( $^{153}\text{Eu}$ ) est connu pour être interféré par l'oxyde de baryum ( $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$ ) [Rodushkin *et al.*, 2005]. Le baryum étant largement plus concentré dans le SLRS-4 que l'euporium ( $[\text{Ba}] = 12,2 \pm 0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$  versus  $[\text{Eu}] = 0.0080 \pm 0.0006 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), le poids de cet interférence sur le pic de masse de l'euporium n'est pas négligeable. Les interférences les plus probables du gadolinium ( $^{157}\text{Gd}$ ) sont l'hydroxyde de gadolinium ( $^{156}\text{Gd}^1\text{H}$ ), l'oxyde de praséodyme ( $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ ) et le nitrure de néodyme ( $^{143}\text{Nd}^{14}\text{N}$ ) ; celles du terbium ( $^{159}\text{Tb}$ ) sont l'oxyde de néodyme ( $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$ ) et

l'hydroxyde de gadolinium ( $^{158}\text{Gd}^1\text{H}$ ). Lors de l'analyse en haute résolution, ces interférences semblent être bien séparées du pic de masse des isotopes étudiés (Eu, Gd, Tb) et les valeurs du taux de recouvrement pour ces trois isotopes avoisinent les 100 % (Figure II-1). Une étude d'inter-comparaison entre dix laboratoires français, dont j'ai fait partie, sur le SLRS-5 [Yeghicheyan *et al.*, 2013] a permis de confirmer que les mesures faites sur les REE en haute résolution sont cohérentes et similaires aux mesures obtenues par ces laboratoires (Figure II-2), et par conséquent que notre méthode d'analyse peut être validée et utilisée. Les différents laboratoires de l'étude en question, autre que le LISA et le LGE (Laboratoire de Géochimie des eaux), utilisent en routine des méthodes différentes à celle utilisée ici pour déterminer les concentrations de REE dans le SLRS-5, impliquant par exemple la correction mathématique de différentes interférences.

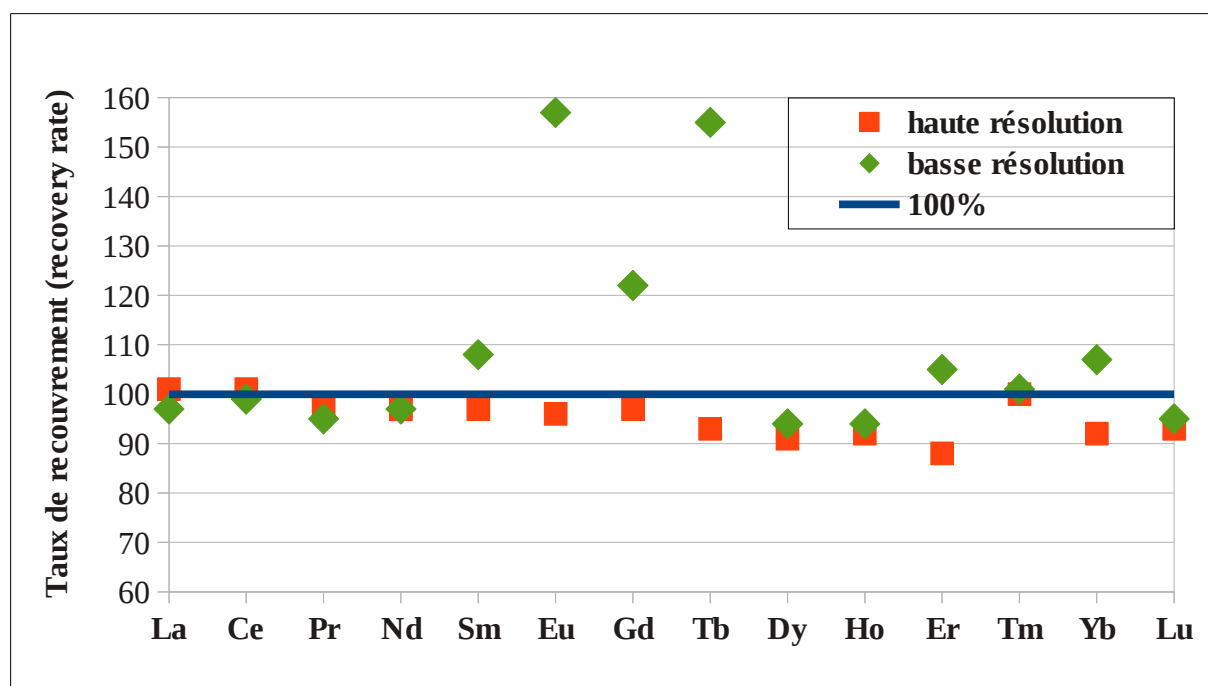
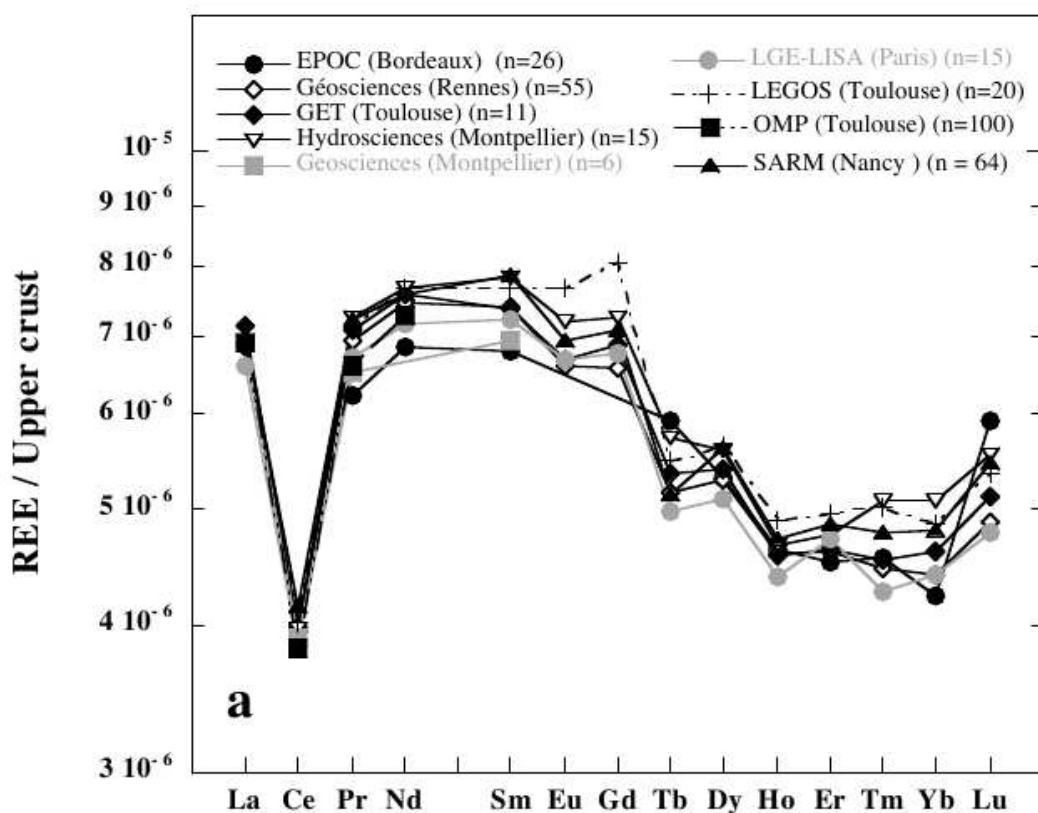


Figure II-1: Taux de recouvrement des REE calculés à partir des analyses faites sur le SLRS-4 en basse résolution (losange vert) et en haute résolution (carré rouge).



**Figure II-2:** Profils de REE, normalisés à la concentrations de REE dans la croûte terrestre, trouvés dans le SLRS-5 par 10 laboratoires français.  $n$  = nombre de mesures faites par laboratoire. Les concentrations de la croûte terrestre ont été tirées de Taylor et McLennan [1985]. Figure issue de Yeghicheyan et al. [2013]

## 4. Conclusion du chapitre II

Les analyses réalisées sur les CRMs SLRS-4 le SLRS-5 ont permis de valider les différentes méthodes analytiques utilisées en ICP-AES et notamment en HR-ICP-MS, pour laquelle aucune méthode en vue de l'analyse d'échantillons n'avait été créée avant mon travail sur cet appareil. Les préconisations d'analyse fournies par les constructeurs de ces deux ICP s'avèrent être bonnes, à l'exception près de certains REE en HR-ICP-MS, pour lesquels une méthode en haute résolution a



été mise en place. Grâce aux bons résultats obtenus sur la reproductibilité et la justesse des mesures faites sur l'ensemble des éléments chimiques analysés (cf Table A2-1), les différentes méthodes que j'ai développé ont pu être appliquées pour l'analyse des échantillons collectés aux îles Kerguelen et de Crozet (cf chapitres III et IV).

## **Chapitre III :**

# **Variabilités et origine du flux élémentaire de dépôt atmosphérique au dessus de l'Océan Austral Indien.**

## **1. Introduction du chapitre III**

Dans ce chapitre, les résultats sur la composition élémentaire du flux de dépôt sont présentés pour les trois sites de prélèvement installés lors du programme FLATOCOA, à savoir « Jacky » (J) et « Guillou » (G) sur les îles Kerguelen et « Pointe Basse » (PB) sur l'île de Crozet. Une large gamme d'éléments ainsi que la composition isotopique en plomb 206, 207 et 208 ont été analysés. Après validation des mesures, les points suivant seront exposés:

- calculs d'incertitudes sur les valeurs de flux de dépôt journalier (valeurs attribuées à chaque échantillon) et de flux globaux de dépôt, moyennés sur la totalité des périodes d'échantillonnage des trois sites de prélèvements respectifs,
- discussion sur les possibles contaminations locale et anthropique des échantillons sur les trois sites,
- identification des différentes origines (marine, terrigène, anthropique) des métaux traces présents dans le dépôt,
- identification des zones sources influençant le dépôt terrigène et anthropique aux îles Kerguelen et de Crozet,
- comparaison des flux globaux de dépôt obtenus pour chaque élément analysé et pour les trois sites, en vue d'une extrapolation de ces flux sur la zone australe étudiée.

## **2. Article**

## **Article III :**

### **Atmospheric deposition fluxes of 26 elements over the Southern Indian Ocean: time series on Kerguelen and Crozet Islands.**

Alexie Heimburger, Rémi Losno, Sylvain Triquet, Elisabeth Bon Nguyen

Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR CNRS 7583, Université Paris Est-Créteil, Université Paris Diderot, F-94010 Créteil Cedex, France

Article soumis le 10 Décembre 2012.

Accepté pour publication le 7 Avril 2013

dans GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES.

DOI : 10.1002/gbc.20043.

#### **Mots-clefs :**

Océan Austral, flux de dépôt sur l'océan lointain, métaux à l'état de traces, contribution anthropique, séries temporelles.

#### **Résumé en français :**

Le dépôt atmosphérique de poussières est suspecté avoir un impact significatif sur les processus biogéochimiques dans les eaux HNLC, c'est-à-dire dont le niveau de nutriments est élevé mais celui de la chlorophylle bas, de l'océan lointain. Dans cette étude, nous présentons les séries temporelles d'échantillons de dépôt atmosphérique collectés sur deux ans et sur trois différents sites de

prélèvements aux îles Kerguelen et de Crozet, dans l'océan austral indien. Les flux de dépôt total atmosphérique ont été mesurés pour une large gamme d'éléments (Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, U, V et Zn). La majorité de ces éléments sont identifiés comme venant de sources crustale et marine, mais les variabilités des facteurs d'enrichissement calculés mettent en évidence une contribution anthropique pour Pb, As, Cr, Cu et V pendant l'hiver austral. Pour Al, Fe, Mn et Si, les flux de dépôt sont similaires aux Kerguelen et Crozet. Les flux des autres éléments non marins présentent des différences inférieures à un facteur cinq et avec un gradient décroissance de l'île de Crozet aux îles Kerguelen.

### **Abstract :**

Atmospheric deposition of dust is suspected to have a significant impact on biogeochemical processes in High-Nutrient-Low-Chlorophyll waters of the open ocean. In this study, we report time series of atmospheric deposition samples collected over two years at three different sites on Kerguelen and Crozet Islands in the Southern Indian Ocean. Total atmospheric deposition fluxes were measured for a large suite of elements (Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, U, V, Zn). Most of them are identified as coming from sea-salt or crustal sources, but enrichment factor variabilities of Pb, As, Cr, Cu and V highlight an anthropogenic contribution during the austral winter for these five elements. For Al, Fe, Mn and Si, deposition fluxes are similar for both Kerguelen and Crozet Islands. Fluxes for the other non-sea-salt elements exhibit differences below a factor of five with a decreasing gradient from Crozet to Kerguelen.

## **1. Introduction**

Dust is recognized to be a major factor affecting biogeochemical cycles through atmospheric deposition [Duce and Tindale, 1991; Jickells et al., 2005]. It has come to be viewed as the main new external source of micronutrients necessary for oceanic productivity in the remote ocean [Fung et al., 2000] even at extremely low concentrations [Morel and Price, 2003]. Iron supply especially limits phytoplankton growth in High-Nutrient-Low-Chlorophyll (HNLC) oceanic surface waters [Martin, 1990; Martin et al., 1994; Coale et al., 1996; Boyd et al., 2000; Blain et al., 2007], such as those of the Southern Ocean [de Baar et al., 1995]. In addition to iron limitation, other nutrients are suspected to co-limit phytoplankton growth because of their lower concentration levels in oceanic surface waters, such as cobalt [Saito et al., 2002], zinc [Morel et al., 1991], nickel [Price and Morel, 1991] and manganese in the Southern Ocean [Middag et al., 2011]. Annett et al. [2008] has also shown that some diatoms significantly increase their copper demand in response to iron-limitation. Therefore, variabilities in atmospheric input to surface waters could change marine biology and thus carbon sequestration, particularly for the Southern Ocean, which is considered to be the largest potential sink for anthropogenic carbon dioxide in the global ocean [Sarmiento et al., 1998; Caldeira and Duffy, 2000; Schlitzer, 2000].

Atmospheric inputs are believed to be small over the Southern Ocean [Fung et al., 2000; Prospero et al., 2002; Jickells et al., 2005; Mahowald et al., 2005] due to its remoteness from dust sources. Very little observational data on aerosol concentrations and dust depositions exists for this ocean [Planquette et al., 2007; Wagener et al., 2008, Heimbürger et al., 2012a] for comparison with predictions given by global dust deposition models [Jickells et al., 2005, Mahowald, 2007]. In an earlier paper focusing on dust deposition at one site on Kerguelen Islands in 2005 and 2009-2010 [Heimbürger et al., 2012a], we found dust flux values of one order of magnitude higher than

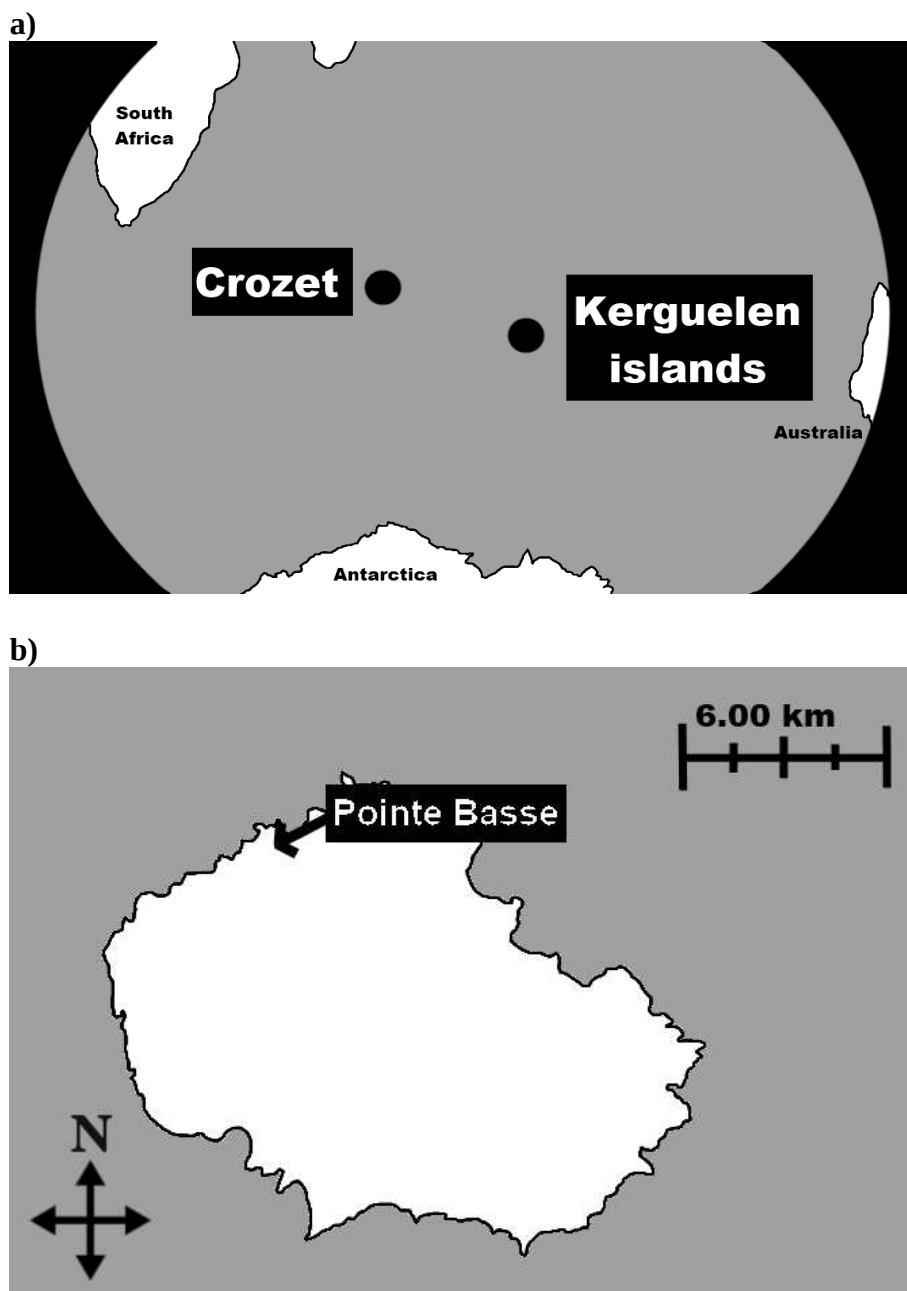
previously estimated by indirect measurements [Wagner *et al.*, 2008], suggesting that atmospheric contribution to nutrient supplies is significant in this part of the Southern Ocean. In this study, we present total atmospheric deposition fluxes obtained from time series recorded at two locations (Kerguelen and Crozet Islands in the Southern Indian Ocean) for a large set of elements, for which we identified crustal, sea-salt or anthropogenic origins. Flux values are compared in order to assess or limit possible extrapolations over the Southern Indian Ocean.

## **2. Materials and methods**

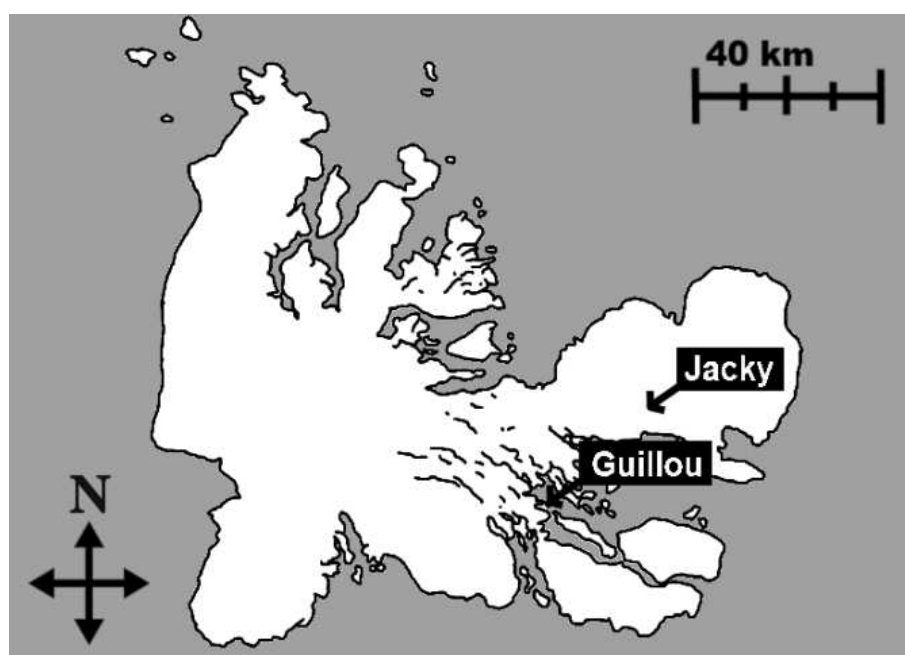
### **2.1. Sampling sites**

To measure a global dust deposition flux over the Southern Indian Ocean, three different continuous time series were recorded under the program FLATOCOA (*FLux ATmosphérique d'Origine Continentale de l'Océan Austral*), supported by IPEV (*Institut polaire française Paul Emile Victor*). One site was set up on Crozet Island (46°S; 51°E) and the two others on the Kerguelen archipelago (49°S; 69°E) (Figure 1a). Crozet and Kerguelen Islands are approximately 1300 km distant from each other, 2000 km north of the Antarctic coast and 2800 and 3800 km south-east of South Africa respectively. On Crozet Island, atmospheric deposition sampling was performed monthly from 12 January 2010 to 11 November 2010 on the site “Pointe Basse” (PB, 46°21'47.0"S; 51°42'35.3"E, altitude: 70m, Figure 1b) located 14 km north-west of the base “Alfred Faure” (AF), the only permanently-occupied location on the island. There is occasional human occupation 150 m south-east of the sampling station, i.e. downwind. The two sampling sites on Kerguelen were set up in two different places: one on the top of the “Guillou” Island (G) (49°28'42"S; 69°48'41.7"E, altitude: 90 m), the other in the foothills of “Monts du château” (named “Jacky” (J), 49°18'42.3"S; 70°07'47.6"E, altitude: 270 m) (Figure 1c). These two sites were 30 km apart; they were located

38 km south-west and 8 km north-west respectively of the archipelago's only permanently occupied base, known as "Port-aux-Français" (PAF). G was run between 21 November 2008 and 22 December 2009 on a monthly basis. J was run semi-monthly from 24 November 2008 to 7 September 2010 [Heimburger et al., 2012a].







**Figure A3-1:** (a) Location of Kerguelen and Crozet Islands in the Southern Ocean, sampling sites on (b) Crozet Island and on (c) Kerguelen archipelago.

## 2.2. Sampling

The setting up of sampling sites and the sampling protocol were identical for J, G and PB. Two devices (A and B) were installed as duplicates on the top of a PVC pipe stand, measuring 100 mm in diameter and 2 m in height, erected vertically with Kevlar® shrouds. Each device consisted of a 1 L polypropylene Nalgene® bottle containing 100 mL of 1% v/v Romil-UpA™ nitric acid, screwed into a Teflon® PTFE funnel (for all of the details see Heimburger *et al.* [2012a]). A and B duplicates were 5 m apart from each other at G, 20 m at J and 8 m at PB. At the end of each sample collection, the funnel was rinsed with 60 mL of 1% v/v Romil-UpA™ ultra-pure nitric acid in ultra-pure water, before the 1 L bottle containing the sample was replaced by a new one. Field blanks were carried out from time to time, in order to estimate possible contamination of the samples occurring during the collection procedure due to low dust concentrations found over the area. All of the protocols

used ultra-clean procedures and thorough washing as described in *Heimbürger et al.* [2012a]. Overall, 36 duplicates (A and B) and 11 single (A) samples were collected at J, 15 duplicate samples at G, and 13 at PB. Operation of the B duplicate device at J stopped on 31 May 2009 and resumed on 4 December 2009.

**Table A3-1:** Detection limits of ICP-AES and HR-ICP-MS.

Element	Method	m/z (res.) or $\lambda$ (nm)	DL (ng L <sup>-1</sup> )
Al	AES	167.078	93
As	MS	75 (h)	0.73
Ba	MS	137 (l)	20
Ca	AES	422.67	85
Ce	MS	140 (l)	0.016
Co	MS	59 (m)	0.23
Cr	MS	52 (m)	0.25
Cu	MS	63 (m)	0.77
Fe	AES	259.941	90
K	AES	766.495	370
La	MS	139 (l)	0.021
Li	AES	670.780	9.6
Mg	AES	285.213	87
Mn	MS	55 (m)	2.9
Na	AES	330.287	7394
Nd	MS	146 (l)	0.041
Ni	MS	60 (m)	2.51
Pb	MS	208 (l)	0.12
Rb	MS	85 (l)	0.23
S	AES	180.731	471
Si	AES	152.672	1433
Sr	MS	88 (l)	2.09
Ti	AES	336.121	16
U	MS	238 (l)	0.013
V	MS	51 (m)	0.22
Zn	MS	66 (m)	20

MS = elements analyzed by HR-ICP-MS ; AES = elements analyzed by ICP-AES ;  
m/z = mass of the considered isotope ; res. = resolution, h = high resolution (> 10000) ;  
m = medium resolution (~ 4000) ; l = low resolution (~ 300) ; DL = detection limits ;  
 $\lambda$  = wavelength.

### **2.3. Sample analysis**

Back in the laboratory, a large set of elements were analyzed in our samples using High Resolution – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (HR-ICP-MS, *ThermoFisher Scientific Element 2*) and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES, *Spectro ARCOS*) coupled with CETAC ultrasonic nebulization, both installed in a clean room and calibrated by diluted acidified multi-element external standards. Analytical blanks (n = 28) were performed using 1% v/v *Romil-UpA<sup>TM</sup>* HNO<sub>3</sub> in order to determine the analytical detection limits (DL) of both methods (Table 1). The results for twenty-six elements (Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, U, V, Zn) were validated taking into account accuracy and reproducibility computed from the results of both analytical techniques. Details on analysis procedures are available in *Heimburger et al.* [2012a].

## **3. Results**

### **3.1. Detection limits, accuracy and reproducibility**

Detection limits are almost one order of magnitude below concentrations in samples for most of the elements except for Ba, Li, Ni and Zn (Table 1). Accuracy (expressed as recovery rate: RR% = mean of measured standard concentrations/certified or published values) and reproducibility (expressed as relative standard deviation: RSD% = SD/mean; SD: standard deviation) of measurements were checked using the two certified reference materials (CRMs) SLRS-4 [*Yeghicheyan et al.*, 2001] and SLRS-5 [*Heimburger et al.*, 2012b], which usually control trace metals analysis (Table 2). Both CRMs were diluted ten times using 1% v/v *Romil-UpA<sup>TM</sup>* ultra-pure nitric acid in ultra-pure water, in order to obtain the same level of concentrations in the CRMs and the samples (Figure 2), allowing significant recovery rate and reproducibility to be calculated

[Feinberg, 2009]. RR% is generally between 90% and 110%, except for Ca (88% for SLRS-4), K (119% for SLRS-5), Pb (83% for SLRS-4 but 100% for SLRS-5), Ti (89% and 87% for SLRS-4 and SLRS-5 respectively) and Zn (138% for SLRS-5 but 102% for SLRS-4). RSD% is less than 10% for most of the elements, except for As, K, Na and Zn for both CRMs and Ni and Pb for SLRS-5 only (Table 2). Uncertainties related to measured concentrations ( $\Delta C_x$ ) from both ICPs are computed using the mathematical approach of exact differential [Feinberg, 2009]:

$$\Delta C_x = \sqrt{[DL^2 + (C_x RSD\%)^2 + (C_x (1-RR\%))^2]} \text{ (equ. 1),}$$

where  $C_x$  is the concentration measured by ICP-AES or HR-ICP-MS for an element X and  $(1 - RR \%)$  is the accuracy error. The relative concentration uncertainty  $\Delta C_x / C_x$  is between 5% and 60% depending on the element, sample and analytical batch.

**Table A3-2: Accuracy and reproducibility of measurements.**

Element	Certified or published values $\pm$ SD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Measured values $\pm$ SD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recovery Rates	RSD
<b>SLRS-4</b>				
Al	54 $\pm$ 4	53 $\pm$ 1	99%	2%
As	0.68 $\pm$ 0.06	0.73 $\pm$ 0.12	107%	16%
Ba	12.2 $\pm$ 0.6	12.3 $\pm$ 0.5	101%	4%
Ca	6200 $\pm$ 200	5477 $\pm$ 135	88%	2%
Ce	0.360 $\pm$ 0.012	0.357 $\pm$ 0.012	99%	3%
Co	0.033 $\pm$ 0.006	0.036 $\pm$ 0.003	108%	9%
Cr	0.33 $\pm$ 0.02	0.31 $\pm$ 0.02	93%	6%
Cu	1.81 $\pm$ 0.08	1.77 $\pm$ 0.11	98%	6%
Fe	103 $\pm$ 5	96 $\pm$ 2	94%	2%
K	680 $\pm$ 20	732 $\pm$ 81	108%	11%
La	0.287 $\pm$ 0.008	0.269 $\pm$ 0.006	94%	2%
Li	0.54 $\pm$ 0.07	0.53 $\pm$ 0.04	98%	8%
Mg	1600 $\pm$ 100	1492 $\pm$ 33	93%	2%
Mn	3.37 $\pm$ 0.18	3.29 $\pm$ 0.27	97%	8%
Na	2400 $\pm$ 200	2257 $\pm$ 275	94%	12%

Suite Table A3-2

Element	Certified or published values $\pm$ SD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Measured values $\pm$ SD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recovery Rates	RSD
<b>SLRS-4</b>				
Nd	0.269 $\pm$ 0.014	0.247 $\pm$ 0.009	92%	4%
Ni	0.67 $\pm$ 0.08	0.72 $\pm$ 0.05	107%	7%
Pb	0.086 $\pm$ 0.007	0.072 $\pm$ 0.003	83%	4%
Rb	1.53 $\pm$ 0.05	1.54 $\pm$ 0.06	100%	4%
S	<sup>a</sup>	2363 $\pm$ 105		4%
Si	1864 $\pm$ 48	1776 $\pm$ 48	95%	3%
Sr	26.3 $\pm$ 3.2	28.0 $\pm$ 0.9	106%	3%
Ti	1.46 $\pm$ 0.08	1.30 $\pm$ 0.10	89%	7%
U	0.050 $\pm$ 0.003	0.049 $\pm$ 0.001	97%	3%
V	0.32 $\pm$ 0.03	0.34 $\pm$ 0.02	107%	7%
Zn	0.93 $\pm$ 0.10	0.95 $\pm$ 0.23	102%	24%
<b>SLRS-5</b>				
Al	49.5 $\pm$ 5.0	48.6 $\pm$ 1.7	98%	3%
As	0.41 $\pm$ 0.04	0.41 $\pm$ 0.07	100%	17%
Ba	14.0 $\pm$ 0.5	14.0 $\pm$ 0.6	100%	4%
Ca	10,500 $\pm$ 400	9801 $\pm$ 366	93%	4%
Ce	0.236 $\pm$ 0.008	0.248 $\pm$ 0.013	105%	5%
Co	0.050 <sup>b</sup>	0.051 $\pm$ 0.005	102%	9%
Cr	0.21 $\pm$ 0.02	0.23 $\pm$ 0.02	108%	9%
Cu	17.4 $\pm$ 1.3	17.5 $\pm$ 1.2	101%	7%
Fe	91.2 $\pm$ 5.8	87.8 $\pm$ 2.8	96%	3%
K	839 $\pm$ 36	999 $\pm$ 110	119%	11%
La	0.196 $\pm$ 0.006	0.194 $\pm$ 0.009	99%	5%
Li	0.50 $\pm$ 0.13	0.49 $\pm$ 0.03	98%	6%
Mg	2540 $\pm$ 160	2395 $\pm$ 99	94%	4%
Mn	4.33 $\pm$ 0.18	4.11 $\pm$ 0.37	95%	9%
Na	5380 $\pm$ 100	5544 $\pm$ 865	103%	16%
Nd	0.185 $\pm$ 0.010	0.181 $\pm$ 0.008	98%	5%
Ni	0.476 $\pm$ 0.006	0.524 $\pm$ 0.063	110%	12%
Pb	0.081 $\pm$ 0.006	0.081 $\pm$ 0.014	100%	17%
Rb	1.23 $\pm$ 0.04	1.23 $\pm$ 0.07	100%	6%
S	<sup>a</sup>	2330 $\pm$ 146		6%
Si	1881 $\pm$ 99	1779 $\pm$ 52	94%	3%
Sr	53.6 $\pm$ 1.3	52.7 $\pm$ 2.1	98%	4%
Ti	2.28 $\pm$ 0.05	1.99 $\pm$ 0.12	87%	6%
U	0.100 <sup>b</sup>	0.093 $\pm$ 0.003	93%	4%
V	0.32 $\pm$ 0.03	0.35 $\pm$ 0.03	109%	10%
Zn	0.85 $\pm$ 0.10	1.16 $\pm$ 0.38	138%	32%

<sup>a</sup> = no value available in the literature ; <sup>b</sup> = uncertainties not provided

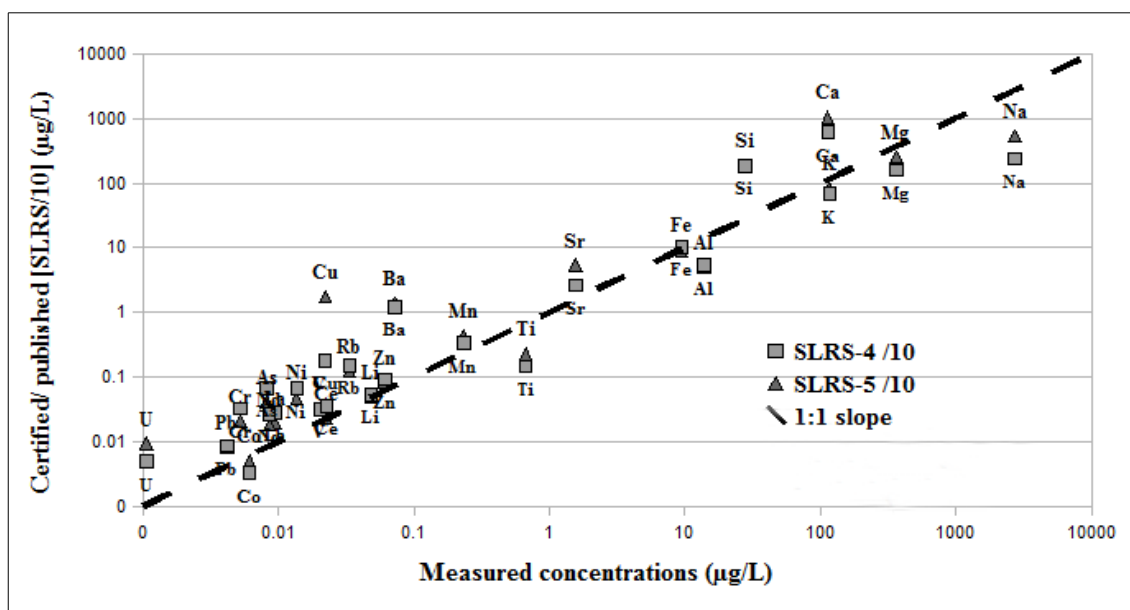


Figure A3-2: Certified or published concentrations of the two SLRSs diluted 10 times as function of median concentrations for all of the measured elements in samples.

### 3.2. Total atmospheric deposition fluxes

#### 3.2.1. Measured fluxes

Total atmospheric deposition fluxes, i.e. dry and wet deposition fluxes, were computed using the following formula:

$$F = Q_{tot.dep} / S_{funnel} T_{exposure} \text{ (equ. 2),}$$

where  $Q_{tot.dep}$  is the quantity in deposition samples corrected from blanks,  $S_{funnel}$  is the aperture area of the funnel (equal to 0.0113 m<sup>2</sup>) and  $T_{exposure}$  is the sample exposure time.

$$Q_{tot.dep} = C_X V_{sample} - Q_{field blank} \text{ (equ. 3)}$$

$V_{sample}$  is the volume of samples.  $Q_{field blank}$  ( $= C_{field blank} V_{field blank}$ ) is the median quantity found in all the field blank samples, representative of possible contamination during sampling. For almost all of the elements, this median field blank quantity generally never exceeds 10% of the amount found in samples and is under or near to DLs half the time. We can nevertheless observe that this quantity

can reach 20% for Pb. Exceptional cases must also be noted: *i*) Zn, for which field blank quantities are often higher than 10% in all of the samples but never exceed 50%, and *ii*) Si, for which field blanks performed in 2009 at J represent up to 40% of the amount in samples, which is not observed at G in 2009 or at J and PB in 2010.

Relative uncertainties related to  $V_{sample}$ ,  $S_{funnel}$  and  $T_{exposure}$  are estimated at a maximum of 0.2%, 0.6% and 0.8%, respectively; these are much lower than concentration uncertainties. They are therefore considered to be negligible and are not expressed in equ. 4. Deposition flux calculation uncertainties ( $\Delta F$ ) take into account those related to field blank quantities and are computed as follows:

$$\Delta F = (\sqrt{[(\Delta C_X V_{sample})^2 + \text{median}(\Delta C_{field\ blank} V_{field\ blank})^2]}) / S_{funnel} T_{exposure} \text{ (equ. 4).}$$

Correlation coefficients ( $R_c$ ) between A and B duplicates were calculated for each time series. They are up to 0.9 for all of the elements analyzed on the three sites, except for Zn and some elements at G site, for which correlation coefficients can be as low as 0.7 (Table 3). Since correlations between duplicates are fairly good, A and B fluxes are merged together when both are available (flux data in auxiliary material (*ici en Annexe 4*), Al fluxes on the three sites shown on Figure 3). The analytical uncertainties of the obtained fluxes ( $\Delta F_{analytical}$ ) from duplicate averages are computed by propagation of flux uncertainties:

$$\Delta F_{analytical} = (\sqrt{[\Delta F_A^2 + \Delta F_B^2]}) / 2 \text{ (equ. 5),}$$

with  $\Delta F_A$  and  $\Delta F_B$  flux uncertainties from equ. 2. In addition, field experiment uncertainties ( $\Delta F_{exp}$ ) are taken into account and defined as the discrepancy between A and B duplicate fluxes. The total uncertainties of averaged daily flux values ( $\Delta F_{averaged}$ ) for each sample are given in auxiliary material and calculated as follows:

$$\Delta F_{averaged} = \sqrt{[\Delta F_{analytical}^2 + \Delta F_{exp}^2]} \text{ (equ. 6).}$$

**Table A3-3:** Correlation coefficients ( $R_c$ ) between A and B duplicates for all of the analyzed elements on the three sites.

Element	Kerguelen (J) 2009-2010	Kerguelen (G) 2009	Crozet (PB) 2010
Al	0.967	0.843	0.977
As	0.933	0.714	0.952
Ba	0.876	0.941	0.939
Ca	0.991	0.982	0.990
Ce	0.974	0.847	0.976
Co	0.955	0.833	0.993
Cr	0.943	0.809	0.953
Cu	0.934	0.835	0.982
Fe	0.978	0.789	0.994
K	0.994	0.973	0.990
La	0.976	0.939	0.927
Li	0.895	0.926	0.992
Mg	0.991	0.985	0.987
Mn	0.978	0.765	0.988
Na	0.995	0.964	0.986
Nd	0.968	0.921	0.963
Ni	0.933	0.877	0.980
Pb	0.968	0.956	0.996
Rb	0.980	0.985	0.970
S	0.996	0.985	0.989
Si	0.949	0.848	0.988
Sr	0.992	0.979	0.986
Ti	0.966	0.922	0.994
U	0.911	0.920	0.957
V	0.972	0.954	0.994
Zn	0.798	0.790	0.985

### 3.2.2 Calculation of averaged deposition fluxes over the entire sampling period

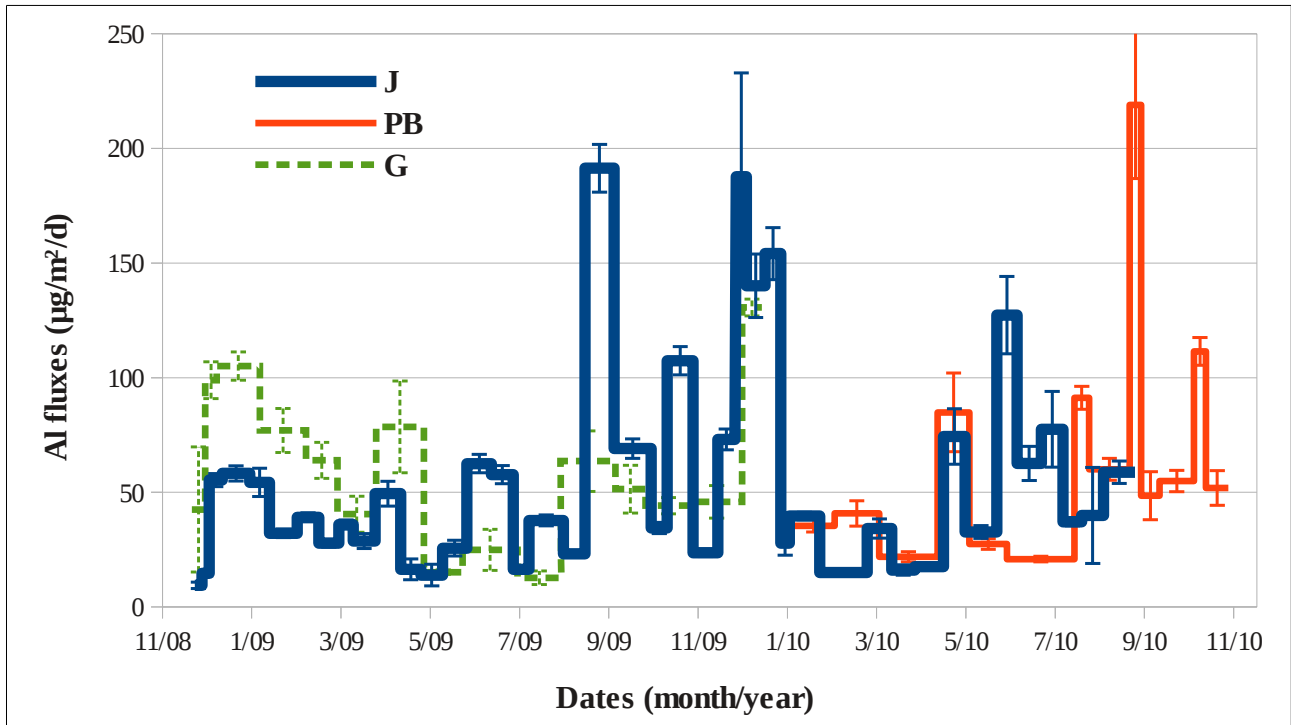
Averaged total deposition fluxes ( $F_{global}$ ) for each element and each site are computed over the entire sampling period for J, G and PB respectively. These fluxes and their associated uncertainties are given by the following formulas (Table 4):

$$F_{global} = \sum F_{averaged} T_{exposure} / \sum T_{exposure} \text{ (equ. 7).}$$



$$\Delta F_{global} = k (\sqrt{[\Sigma \Delta F_{averaged}^2 T_{exposure}^2]}) / \Sigma T_{exposure} \text{ (equ. 8),}$$

with the coverage factor of  $k = 2$  [Feinberg, 2009], which allows us to obtain an expanded uncertainty representing a confidence level of 95%.



**Figure A3-3:** Al deposition fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) at Jacky (blue line) and Guillou (green line) (Kerguelen Islands) and at Pointe Basse (red line) (Crozet).

### 3.2.3. Local contamination from crustal or anthropogenic sources

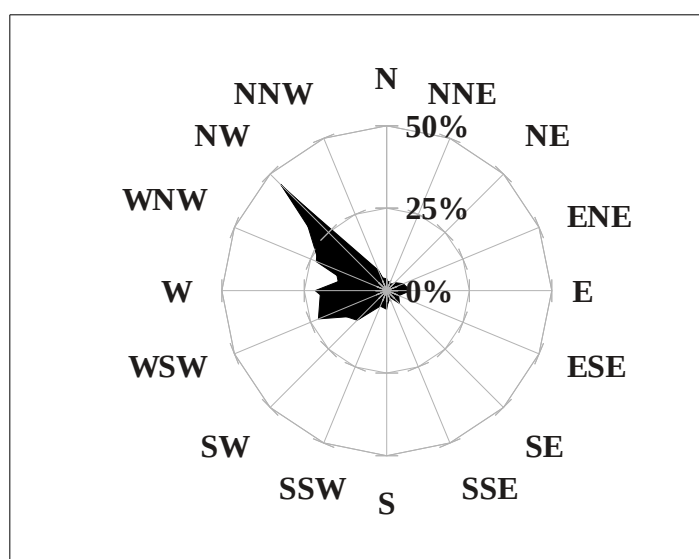
On Kerguelen Islands, 32 potentially erodible soils were sampled over a 500 km<sup>2</sup> windward area around J and G sites to check for possible crustal contamination from local soil emissions [Heimburger *et al.*, 2012a]. The Ti/Al ratio in soil samples equals  $0.15 \pm 0.05$  (mean  $\pm$  SD), whereas the Ti/Al ratio in deposition samples is  $0.04 \pm 0.01$  at J and  $0.025 \pm 0.005$  at G. On Crozet, Ti/Al ratios in soils are  $0.20 \pm 0.06$  over the entire island [Segard *et al.*, 2011], whereas the Ti/Al ratio in deposition samples is  $0.06 \pm 0.02$ . These results show that significant local crustal

contamination of deposition samples from soils can be excluded because Ti/Al mean ratios are more than three times higher in soil than in deposition.

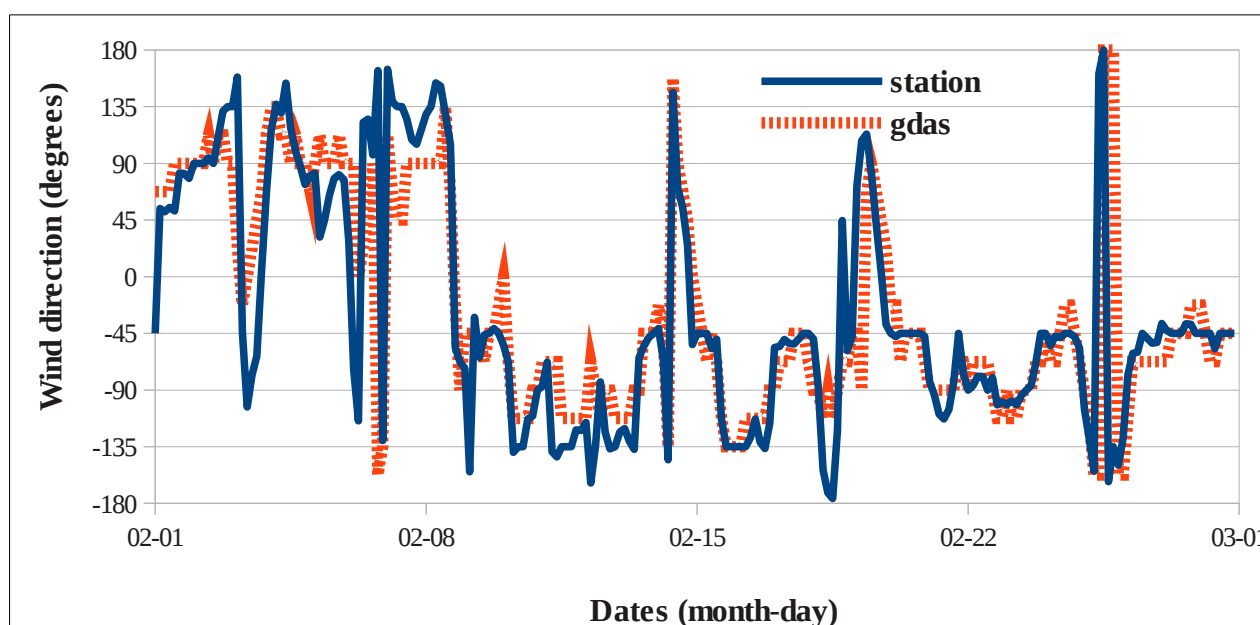
**Table A3-4:** Daily deposition fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) averaged over the entire sampling period, at J, G and PB.

Element	Kerguelen (J) 2009-2010	Kerguelen (G) 2009	Crozet (PB) 2010
Al	53.6 ± 2.3	55.3 ± 5.6	48.8 ± 3.8
As	0.026 ± 0.002	0.014 ± 0.002	0.052 ± 0.004
Ba	0.22 ± 0.03	0.13 ± 0.02	0.37 ± 0.04
Ca	242 ± 12	223 ± 17	985 ± 94
Ce	0.062 ± 0.003	0.056 ± 0.006	0.090 ± 0.008
Co	0.017 ± 0.001	0.027 ± 0.003	0.024 ± 0.002
Cr	0.012 ± 0.001	0.025 ± 0.004	0.049 ± 0.010
Cu	0.056 ± 0.003	0.053 ± 0.007	0.121 ± 0.005
Fe	29.1 ± 1.3	38.7 ± 4.1	34.6 ± 2.1
K	305 ± 22	342 ± 36	1407 ± 77
La	0.025 ± 0.001	0.023 ± 0.002	0.042 ± 0.005
Li	0.13 ± 0.02	0.13 ± 0.02	0.70 ± 0.05
Mg	830 ± 32	843 ± 51	3437 ± 208
Mn	0.74 ± 0.03	0.90 ± 0.09	0.95 ± 0.13
Na	7466 ± 553	8784 ± 765	33,420 ± 10,039
Nd	0.025 ± 0.001	0.020 ± 0.002	0.034 ± 0.003
Ni	0.027 ± 0.003	0.101 ± 0.015	0.085 ± 0.007
Pb	0.017 ± 0.002	0.008 ± 0.001	0.051 ± 0.006
Rb	0.086 ± 0.003	0.077 ± 0.004	0.322 ± 0.010
S	579 ± 15	436 ± 18	2434 ± 71
Si	81.7 ± 28.3	92.2 ± 10.1	97.8 ± 9.9
Sr	4.32 ± 0.13	3.75 ± 0.19	17.31 ± 0.69
Ti	2.14 ± 0.18	1.40 ± 0.21	2.96 ± 0.35
U	0.0027 ± 0.0001	0.0025 ± 0.0002	0.0091 ± 0.0007
V	0.058 ± 0.003	0.034 ± 0.003	0.135 ± 0.007
Zn	0.16 ± 0.03	0.073 ± 0.053	0.37 ± 0.08

As described in section 1., G and J sites were placed 38 km south-west and 8 km north-west respectively of the only permanently occupied base PAF and could therefore receive contamination from this anthropogenic source (situated respectively north-east and south-east of the sampling sites). A meteorological station was installed at J and recorded wind direction from December 2008 to May 2010. During this period, the south-east sector, and thus wind direction coming from PAF towards J, had a 0.5% median monthly occurrence probability expressed as frequency (Figure 4) with an exceptional maximum probability of 5.43% in February 2010. When G site was in operation, from December 2008 to December 2009, the north-east sector had a 0.3% median occurrence probability (frequency), with one outlier at 2.9% in January 2009. No particular anthropogenic signal on deposition was observed for either of these exceptional events. We thus deduced that PAF was not a source of anthropogenic contamination in our samples on Kerguelen. On Crozet, no wind directions were recorded at PB, so we used gdas re-analyzed archives and the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated trajectory from the NOAA Air Resource Laboratory (HYSPLIT) model [Draxler and Rolph, 2012; Rolph, 2012] with re-analyzed archived meteorological data (FNL) to calculate air mass back trajectories arriving to the site and wind roses for the entire sampling period. This method was verified at J for wind directions obtained from gdas archives and for those recorded by our meteorological station. Both give similar results for all of the sampling years and as observed in the particular case of February 2010 in Figure 5. On Crozet, wind from gdas archives and HYSPLIT simulations indicate that most of the wind went from north north-west to south south-west sectors at PB in 2010. Thus, the same conclusion can be drawn as on Kerguelen, with regard to the influence on deposition samples of the AF base, situated south-east of PB.



**Figure A3-4:** Wind rose representing wind direction at J site (Kerguelen Islands) from December 2008 to May 2010. Most of the wind went from west sectors, excluding significant anthropogenic contamination from PAF placed east of sampling sites.



**Figure A3-5:** Three hours wind directions at J for February 2010. Wind directions are obtained from i) our meteorological station records ("station", blue line) and ii) from gdas archives ("gdas", red line). Wind direction (Y axe) is given in degrees with  $0^{\circ}$  = north,  $90^{\circ}$  = east,  $-180^{\circ}$  and  $180^{\circ}$  = south and  $-90^{\circ}$  = west. We can observe that both methods display similar wind directions for this month, which is also the case for the rest of the sampling period.

Occasional human activities involving two to six people occurred 150 m south-east of the PB station, i.e. generally downwind of the station. They included the use of a domestic waste incinerator at the end of each occupation period. Even if wind went predominately from west sectors at PB during the whole sampling period, we should consider the fact that occasional east winds brought some emissions from the incinerator into our deposition samples. To assess this possible local contamination, K/Na ratios were looked at as an indicator of contamination from refuse incineration in marine air [Ooki *et al.*, 2002]. The characteristic K/Na value is 0.036 in seawater [Thurman, 1994] and can reach 0.045 in sea-salt generated in laboratory [McInnes *et al.*, 1994], while it is 1.2 in fly ash from the incinerator [Mamane, 1988]. K/Na ratios in our deposition samples from Crozet range from 0.0402 to 0.0456 (one sample excluded) with a median value of  $0.0428 \pm 0.004$  (median  $\pm$  SD) and so are consistent with a sea-salt origin. The excluded sample collected from 18 to 26 October 2010 exhibits a higher K/Na ratio (0.0574), suggesting K contamination. For this sample, both HYSPLIT back trajectories and computed wind roses show possible transport from the local domestic waste incinerator to the sampling device, when the incinerator was potentially used, i.e. at the end of a PB occupation period. This “bad” wind sector is also observed for two other samples, collected from 12 January to 11 February 2010 and from 3 to 11 September 2010, which do not exhibit anomalous K/Na ratios or high fluxes of anthropogenic trace metals. In all other cases when the incinerator was suspected to be used, wind directions from wind roses exclude direct transport from this anthropogenic local source and wind trajectories generated by HYSPLIT come directly from the ocean.

## 4. Discussion

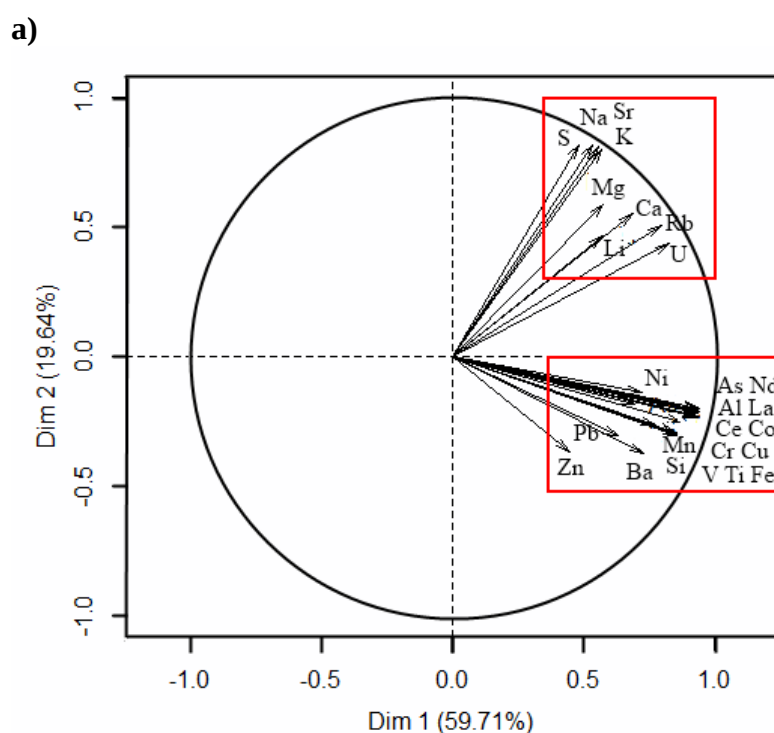
### 4.1. Flux variabilities and element sources

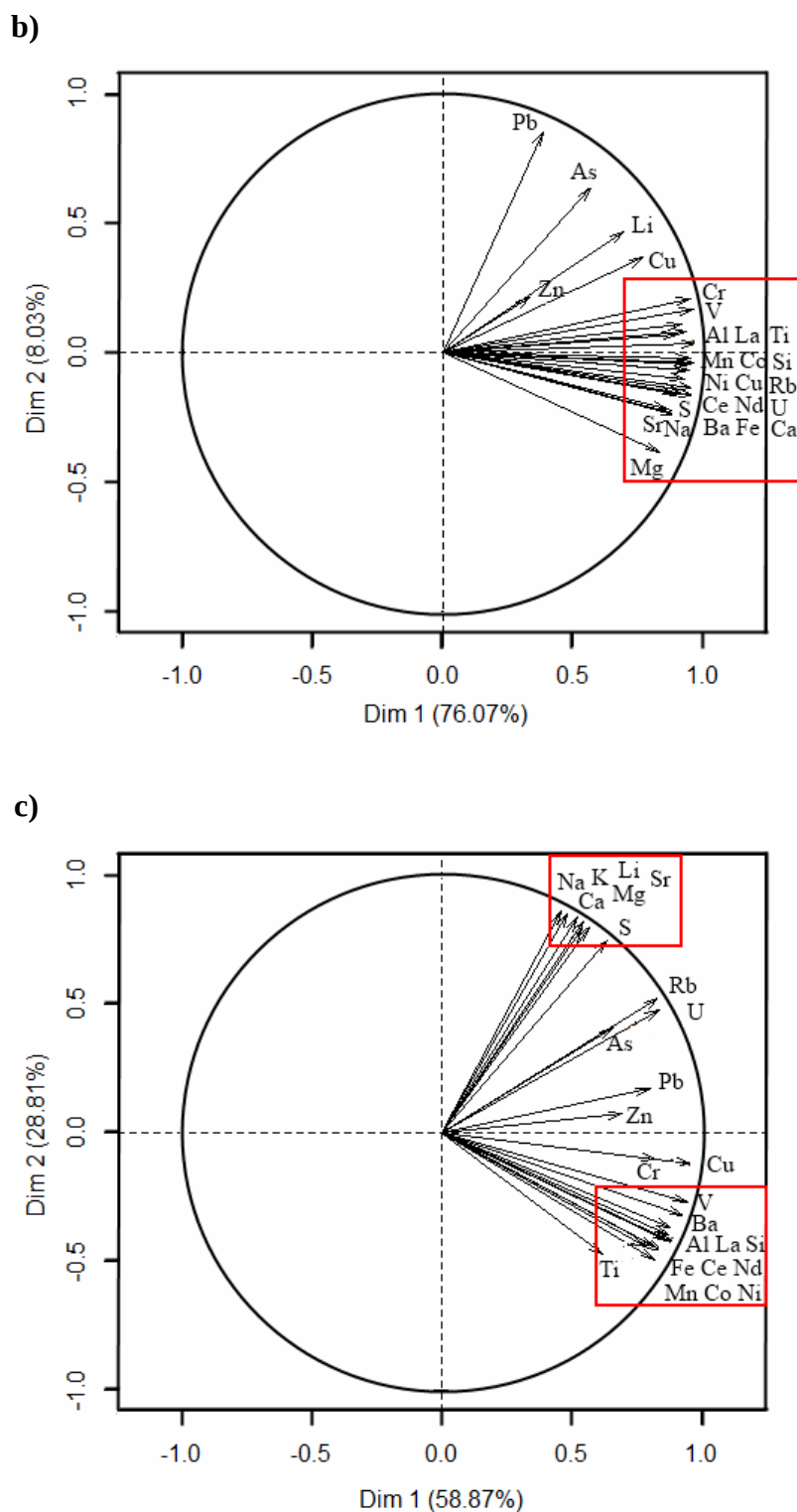
In order to determine different groups of elements depending on the variability of their fluxes, principal component analyses (PCA) were carried out using the free R software (<http://www.r-project.org/>, R. Development core team 2011) and its FactoMiner and MASS packages; correlation coefficients ( $R_c$ ) were also computed. We observe for each site separately that:

- i) at J (Kerguelen), PCA shows two distinct groups of elements well separated from each other (Figure 6a): 1) Ca, K, Li, Na, Mg, Rb, S, Sr and U and 2) Al, As, Ba, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, La, Mn, Nd, Ni, Pb, Si, Ti, V and Zn. Assuming that Al is an exclusive indicator of continental dust transport in atmospheric samples (e.g. *Mahowald et al.* [2005]) and of dust deposition to the ocean [*Measures and Vink*, 2000; *Han et al.*, 2008], the second group 2) can be identified as having a crustal origin. In this group, we sorted the elements depending on their  $R_c$  with Al. We observe that Pb and As are not well correlated with Al ( $R_c = 0.27$  and  $0.42$  respectively), whereas the  $R_c$  of the other crustal elements is between 0.7 (Cr, Ni and Cu) and 0.99 (Ti and Fe). We also computed the contribution of crustal Na following the equation (7) in *Losno et al.* [1991]. This crustal contribution represents on average 0.34% of the total Na collected at both Kerguelen and Crozet Islands and so implies that Na can be considered as a sea-salt indicator only. Elements in the group 1) therefore have a sea-salt origin.
- ii) at G (Kerguelen), there is no clearly distinct group on the PCA graph (Figure 6b): most of the elemental fluxes are grouped together, except for Pb, As, Li, Zn and Cu. Even if PCA results do not show any distinction between flux behaviours,  $R_c$  with Al exhibit the same pattern for Pb and As as at J ( $R_c = 0.08$  and  $0.32$  respectively). The  $R_c$  with Al for sea-salt

elements defined previously is from 0.5 to 0.8, whereas it is at least 0.8 for crustal elements.  
 iii) at PB (Crozet), Al, Ba, Ce, Co, Fe, La, Mn, Nd, Ni, Si, Ti and V flux variabilities are correlated together (crustal origin); Ca, K, Li, Na, Mg, S and Sr are also correlated together (sea-salt); Cu, Cr, Zn, As, Pb Rb and U are separated from the two previous groups (Figure 6c). Again, Pb and As show poor correlation coefficients with Al ( $R_c = 0.21$  and  $0.08$  respectively).

To summarize these results, most of the elements belong the same group at the three sites. However, Cr and Cu, which are clearly included in the crustal group at J, are detached at PB and Cu is outside the crustal group at G. Pb and As are never well correlated with elements of crustal or sea-salt groups but well correlated together. Zn never displays a particular correlation with the other elements; this is certainly due to analytical and field blank issues, as mentioned above.





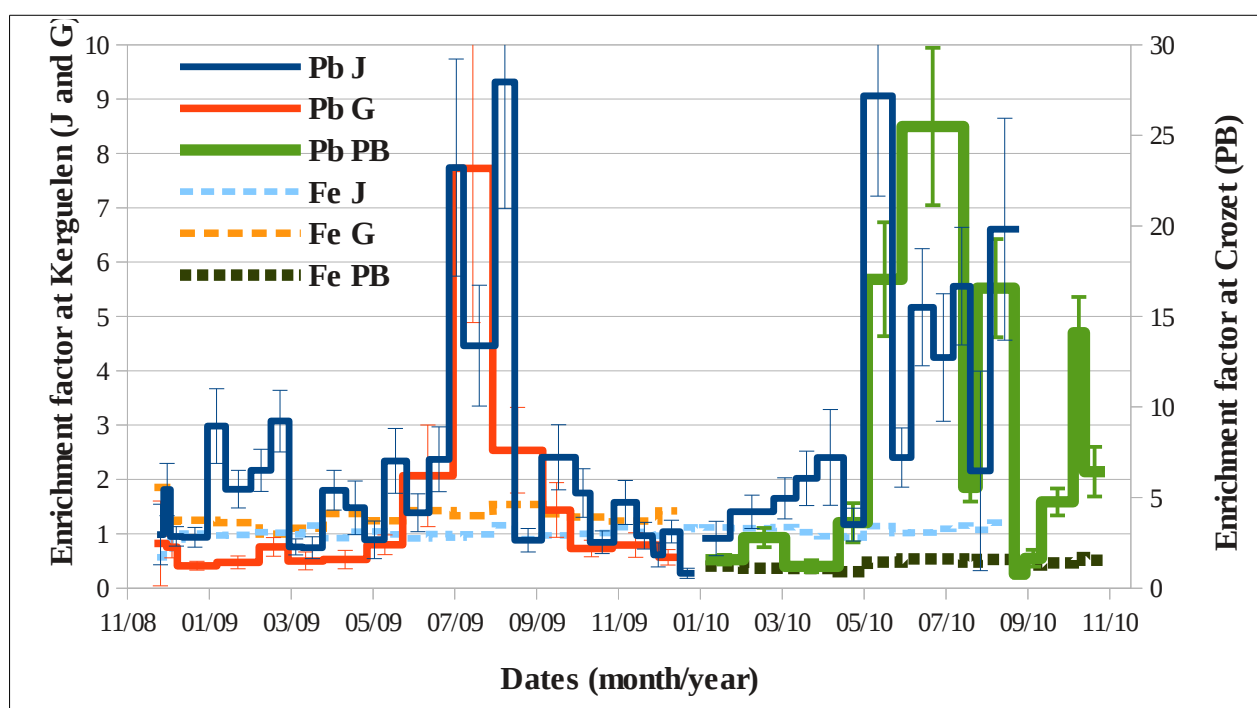
**Figure A3-6:** Principal component analyses of deposition flux variabilities for all of the elements, highlighting different behaviours and thus different groups of elements for (a) J fluxes, (b) G fluxes, and (c) PB fluxes.



In the light of PCA behaviour at all of the sites, three sources must be considered: *i*) a sea-salt origin, *ii*) a crustal origin from South America, South Africa and/or Australia [Prospero *et al.*, 2002; Mahowald *et al.*, 2007; Bhattachan *et al.*, 2012] and *iii*) a possible anthropogenic contribution. To track this third source, we observed Pb behaviour. Pb enrichment factors ( $EF(Pb) = \frac{[Pb]}{[Al]} \frac{[Al]_{Ref}}{[Pb]_{Ref}}$ ) were computed using *i*) Al as the crustal reference element and *ii*) the reference crustal soil composition from Bowen [1966]. As shown in Figure 7, temporal variabilities of EF(Pb) are similar for the three sites and for both sampled years: they clearly increase during the austral winter (June, July, August, September). During this period, EF(Pb) are up to  $8 (\pm 3)$  at G,  $9 (\pm 2)$  at J and  $25 (\pm 5)$  at PB compared to the rest of the year, when their median  $\pm$  SD are equal to  $0.7 \pm 0.2$ ,  $1.4 \pm 0.7$  and  $3 \pm 2$  respectively. Other known anthropogenic elements are As, Cu and Cr; their EF varies similarly to EF(Pb). Although V is associated with the crustal group only from PCA results and exhibits high correlation coefficients with Al, its EF shows a seasonal pattern similar to EF(Pb) too. In comparison, median EF(Fe) is  $1.31 \pm 0.19$  at G,  $1.01 \pm 0.11$  at J and  $1.39 \pm 0.22$  at PB for all sampling periods (Figure 7). EF(Fe) is stable over time without noticeable temporal variabilities; the same is true of the other crustal elements, Ba, Ce, Co, La, Mn, Nd, Ni, Si and Ti. We can thus suppose that an excess of Pb, As, Cu, Cr and V comes from an anthropogenic source to the Southern Indian Ocean during the austral winter, which impacts Crozet more than Kerguelen Islands.

#### **4.2. Geographical deposition trends and extrapolations**

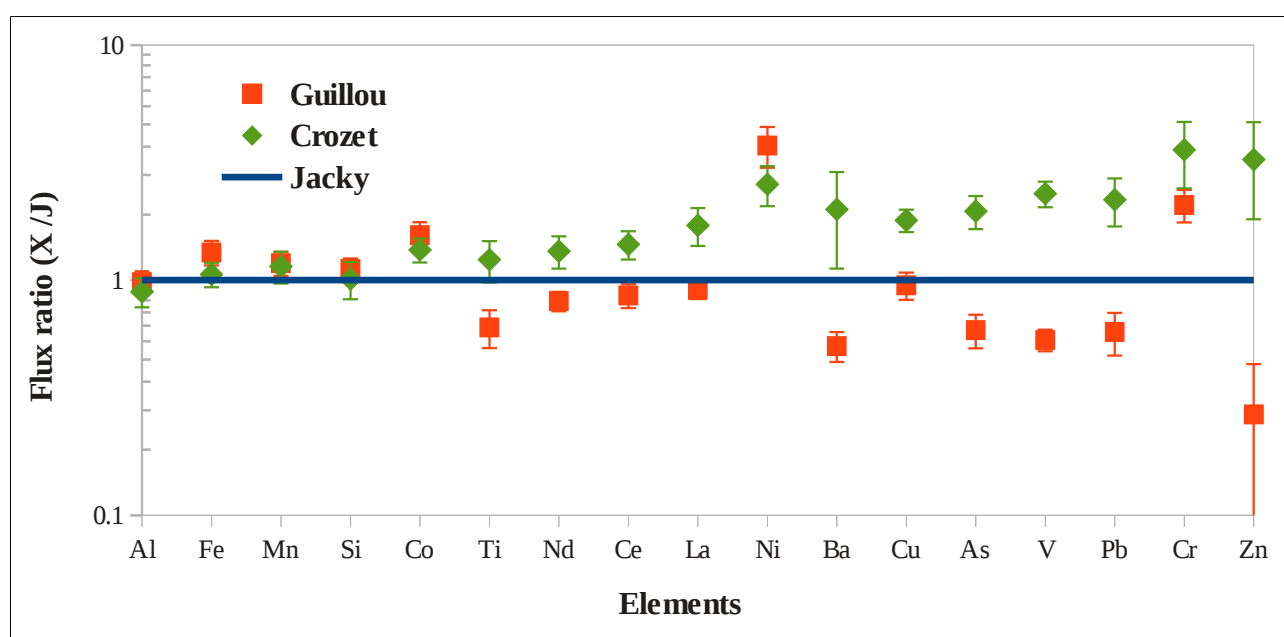
Deposition flux values averaged over the entire sampling period for each site are shown in Table 4. Compared to the literature, the total Fe deposition flux is in good agreement with the one proposed in Planquette *et al.* [2007] on Crozet ( $50 \mu\text{gFe.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ), but not with Wagener *et al.* [2008] on Kerguelen Islands ( $0.8\text{-}2.6 \mu\text{gFe.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ), who underestimated atmospheric fluxes in this oceanic area as demonstrated in Heimbürger *et al.* [2012a].



**Figure A3-7:** Enrichment factors of Pb (solid line) and Fe (dotted line) at J (blue), G (red/orange) and PB (green) (left Y axe: J and G results, right Y axe: PB results). Al is used as the crustal reference element and Bowen [1966] as the crustal soil composition reference. During the austral winter and for the both sampling years, we observed Pb enrichment, which is three times higher on Crozet than on Kerguelen Islands.

Because sampling periods are not the same for the three sites (J sampled over two years, G in 2009 and PB in 2010) and thus the given fluxes on Table 4 cannot be compared directly with each other, we computed averaged fluxes corresponding to common sampling times for i) J and G in 2009 and ii) J and PB in 2010. Using this approach, G/J and PB/J flux ratios for non-sea-salt elements were computed and are shown in Figure 8. For Al, Fe, Mn and Si, ratios are very close to unity: their respective deposition fluxes are quite similar at the three sites. Weighted averaged fluxes can therefore be considered for the studied area: they are equal to  $53 \pm 2 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for Al,  $33 \pm 1 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for Fe,  $0.83 \pm 0.04 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for Mn and  $88 \pm 14 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for Si. These averaged fluxes for Al and Fe are similar to the ones found in Heimburger *et al.* [2012a]; dust flux derived from Al measurements is then the same than this previous study. Flux seasonality for Al and Fe

reported in Heimburger *et al.* [2012a] can be applied for Si and Mn since these four elements are strongly correlated together, as shown by the PCA results. Since our time series recorded deposition during 18 months only, we presently have no clear idea of the inter-annual variability of those deposition fluxes over the Southern Indian Ocean. Longer-term measurements will be necessary to address this question fully.



**Figure A3-8:** *G/J* (square) and *PB/J* (diamond) flux ratios for non-sea-salt elements. The red line represents *J/J* ratios, which equal to 1. Ratios were computed from averaged flux values obtained for the same sampling periods (1) at *J* and *G*, i.e. 2009, and (2) at *J* and *PB*, i.e. 2010.

For the other elements, we can observe in Figure 8 flux variabilities generally larger *i*) between *PB* and *J* than between *G* and *J*, and *ii*) for elements for which an anthropogenic contribution is suggested. The largest flux differences between *J* and *G* are observed for *Ni* and *Zn*. No evidence was found to explain *Ni* behaviour, especially since sample analyses for this element was validated (section 3.1, Table 2) and their duplicates correlated (Table 3), which is not the case for *Zn*. *Zn*, and *Ni* fluxes are nevertheless of the same order of magnitude on the three sites respectively and so can

be taken as indicative values. However, if Ni and Zn are excluded, differences between sites never exceed a factor of two relative to J, except for V, Pb and Cr (2.3, 2.2 and 3.6 between J and PB respectively): deposition flux extrapolations could then simply be applied over the studied oceanic area with a maximum uncertainty given by the maximum discrepancy observed for each element (Table 4).

## **5. Conclusion**

We measured total atmospheric deposition fluxes for an extensive set of elements (Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Si, Sr, Ti, U, V, Zn) continuously over two years at three sites on Kerguelen and Crozet Islands. Using principal component analyses on the temporal variability of elemental fluxes and enrichment factors, we deduced a possible anthropogenic contribution for some elements (Pb, As, Cu, Cr and V) over the Southern Indian Ocean during the austral winter, highlighting that both locations are influenced by different atmospheric processes over the year, as transport and/or sources. We also show that Al, Fe, Mn and Si fluxes are similar at both Kerguelen sites and between Kerguelen and Crozet, which are situated 1300 km apart. For the other non-sea-salt elements, we observed larger differences between flux values from a factor of two to a factor of five with a decreasing gradient from Crozet to Kerguelen Islands. To gain a better understanding of the biogeochemical processes taking place in the Southern Ocean, new field experiments, including long time series (at least two years), still need to be performed at several sites, such as the ones proposed by *Schulz et al.* [2012], which include Kerguelen, Crozet and also Falkland Islands. New field experiments also must take into account the recommendations in *Heimburger et al.* [2012a], who advise to directly sample atmospheric deposition using duplicate devices with a maximum care of contamination issues. One of such issues is caused by local anthropogenic activities; more remote sampling sites from human

occupation should be chosen, implying the use of automatic sampling stations.

## Acknowledgement:

We would like to thank the French polar institute "*Institut polaire français Paul Emile Victor*" (IPEV), which supported our program "*Flux Atmosphérique d'Origine Continentale sur l'Océan Austral*" (FLATOCOA). We thanks also "*Terres Australes et Antarctiques Françaises*" (TAAF) team for their help. The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://ready.arl.noaa.gov>) used in this publication.

## References:

- Annett, A. L., S. Lapi, T.J. Ruth and M.T. Maldonado (2008), The effects of Cu and Fe availability on the growth and Cu:C ratios of marine diatoms, *Limnol. Oceanogr.*, 53(6), 2451-2461, doi: 10.4319/lo.2008.53.6.2451.
- Bhattachan, A., P. D'Odorico, M. C. Baddock, T. M. Zobeck, G. S. Okin and N. Cassar (2012), The Southern Kalahari: a potential new dust source in the Southern Hemisphere?, *Environ. Res. Lett.*, 7, 7pp, doi:10.1088/1748-9326/7/2/024001
- Blain, S. B. Quéguiner, L. Armand, S. Belviso, B. Bombléd, L. Bopp, A. Bowie, C. Brunet, C. Brussard, F. Carlotti, U. Christaki, A. Corbière, I. Durand, F. Eber15sbach, J-L. Fuda, N. Garcia, L. Gerringa, B. Griffiths, C. Guigue, C. Guillerm, S. Jacquet, C. Jeandel, P. Laan, D. Lefèvre, C. L. Monaco, A. Malits, J. Mosseri, I. Obernosterer, Y-H Park, M. Picheral, P. Pondaven, T. Remenyi, V. Sandroni, G. Sarthou, N. Savoye, L. Scouarnec, M. Souhaut, D. Thuiller, K. Timmermans, T. Trull, J. Uitz, P. van Beek, M. Veldhuis, D. Vincent, E. Viollier, L. Vong, T. Wagener (2007) "Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean", *Nature*, 446, 1070-1074.
- Bowen, H.J.M. (1966), *Trace Elements in Biochemistry*, Academic Press, New York, 250 p.
- Boyd, P. W., A. J. Watson, C. S. Law, E. R. Abraham, T. Trull, R. Murdoch, D. C. Bakker, A. R. Bowie, K. O. Buesseler, H. Chang, M. Charette, P. Croot, K. Downing, R. Frew, M. Gall, M. Hadfield, J. Hall, M. Harvey, G. Jameson, J. LaRoche, M. Liddicoat, R. Ling, M. Maldonado, R. M. McKay, S. Nodder, S. Pickmere, R. Pridmore, S. Rintoul, K. Safi, P. Sutton, R. Strzepek, K. Tanneberger, S. Turner, A. Waite, J. Zeldis (2000), A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization, *Nature*, 407, 695-702.

- Caldeira, K., P. B. Duffy (2000), The role of the Southern Ocean in uptake and storage of anthropogenic carbon dioxide, *Science*, 287, 620-622.
- Coale, K. H., S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, K. S. Johnson and R. T. Barber (1996a), Control of community growth and export production by upwelled iron in the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, 379, 621-624.
- de Baar, H. J. W., J. T. M. de Jong, D. C. E. Bakker, B. M. Loscher, C. Veth, U. Bathmann, and V. Smetacek (1995), Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean, *Nature*, 373 (6513), 412-415.
- Draxler, R.R. and Rolph, G.D. (2012) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Duce, R. and N. W. Tindale (1991), Chemistry and biology of iron and other trace metals, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1715-1726.
- Feinberg, M. (2009), Labo-stat – Guide de validation des méthodes d'analyse, Lavoisier, 361p.
- Fung, I. Y., S. K. Meyn, I. Tegen, S. C. Doney, J. G. John and J. K. B. Bishop (2000), Iron supply and demand in the upper ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 281-295.
- Han, Q., J. K. Moore, C. Zender, C. Measures, and D. Hydes (2008), Constraining oceanic dust deposition using surface ocean dissolved Al, *Global Biogeochemical Cycles*, 22, doi: 10.1029/2007/GB002975.
- Heimburger, A., R. Losno, S. Triquet, F. Dulac and N. Mahowald (2012a), Direct measurements of atmospheric iron, cobalt and aluminium-derived dust deposition at Kerguelen Islands, *Global Biogeochemical Cycles*, 26, GB4016, doi: 10.1029/2012GB004301.
- Heimburger, A., M. Tharaud, F. Monna, R. Losno, K. Desboeufs and E. Bon Nguyen (2012b), SLRS-5 Elemental Concentrations of Thirty-Three Uncertified Elements Deduced from SLRS-5/SLRS-4 Ratios, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 77-88, doi: 10.1111/j.1751-908X.2012.00185.x.
- Jickells, T. D., Z. S. An, K. K. Andersen, A. R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, J. J. Cao, P. W. Boyd, R. A. Duce, K. A. Hunter, H. Kawahata, N. Kubilay, J. laRoche, P. S. Liss, N. Mahowald, J. M. Prospero, A. J. Ridgwell, I. Tegen, R. Torres (2005), Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate, *Science*, 308, 67-71.
- Losno, R. G. Bergametti, P. Carlier and G. Mouvier (1991), Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species, *Atmospheric Environment*, 25A, 763-770.
- Mahowald, N. M., A. R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, R. A. Duce, T. D. Jickells, N. Kubilay, J. M. Prospero and I. Tegen (2005), Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 19, GB4025.
- Mahowald, N.M (2007), Anthropocene changes in desert area: Sensitivity to climate model predictions, *Geophysical Research Letters*, 34, L18817, doi:10.1029/2007GL030472.
- Mamane, Y. (1988), Estimate of municipal refuse incinerator contribution to Philadelphia aerosol-I.

Source analysis. *Atmospheric Environment* 22, 2411–2418, doi: 10.1016/0004-6981(88)90473-8.

Martin, J. H. (1990), The iron hypothesis, *Paleoceanography* 5, 1-13.

Martin, J. H.; K. H. Coale; K. S. Johnson; S. E. Fitzwater; R. M. Gordon; S. J. Tanner; C. N. Hunter; V. A. Elrod; J. L. Novicki; T. L. Coley; R. T. Barber; S. Lindley; A. J. Watson; K. Van Scoy; C. S. Law; M. I. Liddicoat; R. Ling; T. Stanton; J. Stockel; C. Collins; A. Anderson; R. Bidigare; M. Ondrusek; M. Latasa; F. J. Millero; K. Lee; W. Yao; J. Z. Zhang; G. Friedrich; C. Sakamoto; F. Chavez; K. Buck; Z. Kolber; R. Greene; P. Falkowski; S. W. Chisholm; F. Hoge; R. Swift; J. Yungel; S. Turner; P. Nightingale; A. Hatton; P. Liss; N. W. Tindale (1994), Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, 341, 123-129.

McInnes, L.M., D. S. Covert, P. K. Quinn and M. S. Germani (1994), Measurements of chlorine depletion and sulfur enrichment in individual sea-salt particles collected from the remote marine boundary layer, *Journal of Geophysical Research*, 99, 8257-8268, doi:10.1029/93JD03453.

Measures, C. I., and S. Vink (2000), On the use of dissolved aluminium in surface waters to estimate dust deposition to ocean, *Global Biogeochemical Cycles*., 14(1), 317-327, doi:10.1029/1999GB001188.

Middag, R., H. J. W. de Baar, P. Laan, P. H. Cai, J. C. van Ooijen (2011), Dissolved manganese in the Atlantic sector of the Southern Ocean, *Deep-Sea Research II*, 58, 2661-2677, doi: 10.1016/j.drs2.2010.10.043.

Morel, F. M., R. J. M. Hudson and N. M. Price (1991), Limitation of productivity by trace metals in the sea, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1742-1755.

Morel, F. M. M. and N. M. Price (2003), The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans, *Science*, 300, 944-948.

Ooki, A., M. Uematsu, K. Miura and S. Nakae (2002), Sources of sodium in atmospheric fine particles, *Atmospheric Environment*, 36, 4367-4374, doi:10.1016/S1352-2310(02)00341-2.

Planquette, H., P. J. Statham, G. R. Fones, M. A. Charette, C. M. Moore, I. Salter, H. Nédélec, S. L. Tayloy, M. French, A. R. Baker, N. Mahowald, T. D. Jickells (2007), Dissolved iron in the vicinity of the Crozet Islands, Southern Ocean, *Deep-Sea Research II*, 54, 1999-2012.

Price, N. M. and F. M. M. Morel (1991), Colimitation of phytoplankton growth by nickel and nitrogen, *Limnol. Oceanogr.*, 36(6), 1071-1077.

Prospero, J. M., P. Ginoux, O. Torres, S. E. Nicholson, and T. E. Gill (2002), Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 TOMS absorbing aerosol product, *Rev. Geophys.*, 40, doi: 10.1029/2000RG000095.

R Development Core Team (2011), R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.

Rolph, G.D. (2012) Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Saito, M.A., J.W. Moffett, S.W. Chisholm and J.B. Waterbury (2002), Cobalt limitation and uptake

- in *Prochlorococcus*, *Limnol. Oceanogr.*, 47, 1629–1636, doi: 10.4319/lo.2002.47.6.1629.
- Sarmiento, J. L., T. M. C. Hughes, R. J. Stouffer and S. Manabe (1998), Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming, *Nature*, 393, 245-249.
- Schlitzer, R., (2000), Applying Adjoint Method for Biogeochemical Modeling: Export of Particulate Organic Matter in the World Ocean, *Inverse Methods in Global Biogeochemical Cycles*, 107-124.
- Schulz, M., J. M. Prospero, A. R. Baker, F. Demeter, L. Ickes, P. S. Liss, N. M. Mahowald, S. Nickovic, C. P. Garcia-Pando, S. Rodriguez, M. Sarin, I. Tegen, R. A. Duce (2012), Atmospheric Transport and Deposition of Mineral Dust to the Ocean: Implications for Research Needs, *Environmental Science and Technology*, in press, doi:10.1021/es300073u
- Segard, M., A. Bézos and C. La (2011), Petrology and geochemistry of Crozet hotspot alkali basalts : evaluation of the source mineralogy, Abstract V51E-2559 presented at 2011 Fall Meeting, AGU, San Francisco, Calif., 5-9 Dec.
- Thurman, H.V., 1994. Introductory Oceanography, 7th Edition. Maxwell Macmillan, Canada, Inc., pp. 148, ISBN 0-02-420811-6.
- Wagener, T., C. Guieu, R. Losno, S. Bonnet and N. Mahowald (2008), Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications, *Global Biogeochemical Cycles*, 22, GB2006, doi: 10.1029/2007GB002984.
- Yeghicheyan, D., J. Carignan, M. Valladon, M. Bouhnik Le Coz, F. Le Cornec, M. Castrec-Rouelle, M. Robert, L. Aquilina, E. Aubry, C. Churlaud, A. Dia, S. Deberdt, B. Dupré, R. Freydier, G. Gruau, O. Hénin, A.-M. de Kersabiec, J. Macé, L. Marin, N. Morin, P. Petitjean and E. Serrat (2001), A Compilation of Silicon and Thirty One Trace Elements Measured in the Natural River Water Reference Material SLRS-R (NRC-CNRC), *Geostandards newsletter*, 25, 465-474, doi: 10.1111/j.1751-908X.2001.tb00617.x.



### 3. Les sources du dépôt dans l'océan austral indien

L'Amérique du sud, l'Afrique du sud et l'Australie sont les trois principales sources de dépôt atmosphérique de l'hémisphère sud. Pour le secteur indien de l'océan austral, la source australienne semble négligeable au profit de l'Amérique du sud et de l'Afrique du sud [Mahowald et al., 2007 ; Li et al., 2008]. Les contributions respectives de ces deux dernières sources dans le dépôt restent néanmoins peu connues à l'heure actuelle pour la région océanique étudiée ici (e. g. Mahowald et al. [2007] ; Li et al. [2008] ; Bhattachan et al., [2012] ; Mahowald et Albani, communication personnelle). Les images satellitaires de monoxyde de carbone (CO), produites par Maxim Ermenko (ingénieur recherche CNRS au LISA) à partir des informations fournies par l'instrument IASI<sup>20</sup> [Clerbaux et al., 2009; George et al., 2009; Hurtmans et al., 2012], confirment ces incertitudes. Grâce à son temps de vie de deux mois dans l'atmosphère, le CO est couramment utilisé comme traceur de mouvement de masses d'air au-dessus des océans (e. g. Bremer et al. [2004], Edwards et al. [2006a], Dufлот et al. [2010]). Ce gaz est l'un des seuls à pouvoir être observé via les satellites, puisque sa signature spectrale est suffisante pour être vue depuis une plateforme spatiale [Fishman et al., 2008]. Ses sources principales dans l'hémisphère sud sont les émissions de feux de biomasse<sup>21</sup> qui seraient responsables de 30 à 40% du budget global annuel de CO dans l'atmosphère [Edwards et al., 2006a]. Les observations de MOPITT<sup>22</sup> montrent qu'un pic de CO est émis chaque année lors du printemps austral, saison sèche pendant laquelle les feux de biomasse sont fréquents en Afrique

---

20 **IASI** : Interféromètre Atmosphérique de Sonde Infrarouge, est l'un des principaux instruments embarqués à bord du satellite MetOp. Il a pour mission de fournir des spectres d'émission de l'atmosphère, à partir desquels il est notamment possible d'établir des profils de température et d'humidité, une cartographie de la répartition de l'ozone ou du monoxyde de carbone.

21 **Feux de biomasse** : outil d'aide à l'utilisation des terres. Cette pratique sert, entre autre, à défricher des forêts et des savanes à des fins agricoles, à contrôler les pâturages, à éliminer les déchets agricoles et les insectes nuisibles...

22 **MOPITT** : "Measurement of Pollution In The Troposphere", radiomètre infrarouge thermique qui observe la Terre en mode nadir, c'est-à-dire perpendiculairement à la surface de la Terre. Il permet d'obtenir, entre autre, des profils de CO sur toute la colonne atmosphérique. Les valeurs de quantité de CO sont généralement données par MOPITT pour deux couches de l'atmosphère: une dans la basse troposphère entre 700 et 500 hPa, et une autre plus en hauteur entre 300 et 200 hPa.

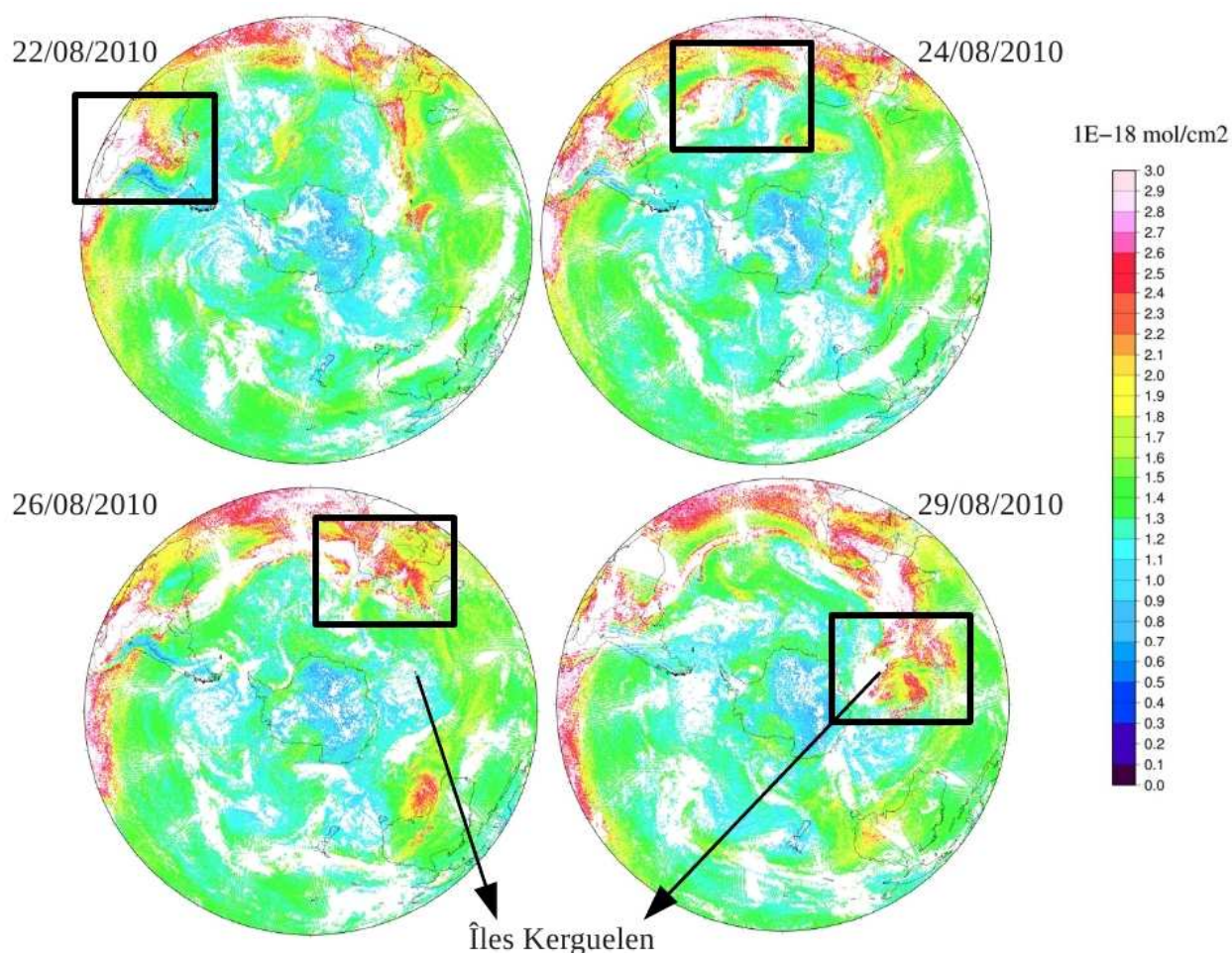
du sud, en Amérique du sud et au nord-ouest de l'Australie [Edwards et al., 2006b]. Les images satellitaires que nous avons récoltées pour la période d'échantillonnage du programme FLATACOA, entre fin 2008 et fin 2010, ont été compilées par Rémi Losno afin d'obtenir un film avec lequel nous avons pu observer les mouvements des masses d'air dans l'hémisphère sud pour cette période. Ce film est visionnable en allant sur le lien suivant : <http://www.youtube.com/watch?v=VAsIVP6oPUE&feature=youtu.be>. Il a permis de mettre en évidence que les masses d'air arrivant aux îles Kerguelen et de Crozet proviennent bien de l'Amérique du sud ou de l'Afrique du sud, et que certaines d'entre elles, provenant de l'Amérique du sud, passent au-dessus de l'Afrique du sud avant d'atteindre la région étudiée (Figure III-1). Néanmoins, les concentrations de CO se diluent rapidement au-dessus de l'océan austral, sauf au printemps où elles sont plus élevées. Il est donc difficile d'observer correctement le mouvement des masses d'air à l'échelle d'une année et, par conséquent, de dresser une image globale annuelle du transport des émissions atmosphériques de l'hémisphère sud de leurs zones sources jusqu'aux îles Kerguelen et de Crozet. La détermination d'une prédominance d'une des sources (Amérique du sud et Afrique du sud) par rapport à l'autre ou pour une période de l'année particulière n'est donc pas possible à partir des données satellitaires de CO. Les rétro-trajectoires<sup>23</sup>, fournies par le modèle HYSPLIT<sup>24</sup>, ne donnent pas plus d'informations, puisque ces rétro-trajectoires, calculées sur cinq jours au maximum, proviennent quasiment toutes de l'océan. Le travail effectué sur le CO, non publiable en l'état, nous a néanmoins permis d'avancer sur notre compréhension de la dynamique des masses d'air dans l'hémisphère sud. Ces images nous

---

23 **Rétro-trajectoire** : décrit le parcours d'une particule (en fait d'un point de la masse d'air) qui arrive en un point donné à un instant t donné. Elle permet de déterminer l'origine probable de la masse d'air, et donc des particules atmosphériques qui constituent cette masse d'air.

24 **HYSPLIT** : « Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory », modèle atmosphérique qui permet de calculer, avec un pas de temps régulier, des rétro-trajectoires. Le déplacement de la particule est calculé entre un temps  $t_n$  ( $n =$  nombre d'heures) et un temps t correspondant au moment où la particule arrive à l'endroit souhaité. Le modèle est forcé par des champs de vent tridimensionnels mais ne tient pas compte ni du mélange des masses d'air, ni de leur dispersion. Il est également à noter que, en raison du calcul pas-à-pas, les erreurs s'accumulent au fur et à mesure du déplacement de la particule. Ce modèle est mis à disposition gratuitement sur le site : <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>.

ont également permis de visualiser quelles sont les sources possibles influençant le dépôt de l'océan austral indien. Mais afin d'identifier plus clairement ces sources, d'autres outils ont été utilisés : la composition isotopique du plomb dans les échantillons de dépôt et les profils de terres rares (REE) de ces échantillons.

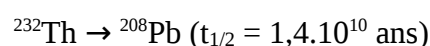
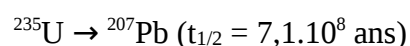
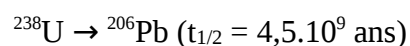


**Figure III-1:** Images satellitaires de CO obtenues grâce aux données de l'instrument IASI. Ici, on observe qu'une masse d'air venant d'Amérique du sud passe au-dessus de l'Afrique du sud avant d'atteindre l'océan austral indien, et plus particulièrement les îles Kerguelen.

### 3.1. Composition isotopique du plomb dans les échantillons de dépôt

#### 3.1.1. Histoire de plomb

La composition isotopique du plomb est couramment utilisée dans la littérature comme un indicateur de sources naturelles ou anthropiques, de transport à longue distance et de processus de mélange, comme par exemple dans le dépôt atmosphérique mesuré à terre [Van de Velde et al., 2005 ; Vallelonga et al., 2010 ; Kylander et al., 2010] et pour des aérosols collectés en mer [Alleman et al., 2001 ; Witt et al. 2006, 2010]. Le plomb a quatre isotopes naturels: le  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ . Les isotopes 206, 207 et 208 du plomb sont les produits finaux de la dégradation radioactive de l'uranium et du thorium [Weiss et al., 1999] :



avec  $t_{1/2}$  le temps de demi-vie des isotopes parents respectifs. Le  $^{204}\text{Pb}$ , quant à lui, est non radiogénique. La composition isotopique du plomb dans un sol, et donc dans les particules atmosphériques issues de ce sol, dépend de l'âge du sol, de sa composition originelle en thorium et uranium, de sa concentration en plomb et de son histoire géologique [Weiss et al., 1999]. Les variations de l'abondance isotopique du plomb ne sont pas affectées par les processus physique et chimique se produisant naturellement dans l'environnement et dans l'atmosphère [Doe, 1970, Bollhöfer et Rosman, 2000 ; Bollhöfer et al., 2005] ; aucun fractionnement isotopique n'a également été mesuré lors de la combustion du charbon, l'une des principales sources anthropiques du plomb [Monna et al., 2006], ni lors de processus industrielles sur les minerais de plomb [Doe, 1970 ; Ault et al., 1970]. Les échanges atmosphériques inter-hémisphère étant de l'ordre de un an [Levin et Hessheimer, 1996] et le temps de vie d'un aérosol riche en plomb de l'ordre de la dizaine de jours

[Settle et Patterson, 1991], les émissions atmosphériques de plomb de l'hémisphère nord n'auront aucun impact direct sur l'hémisphère sud [Bollhöfer et Rosman, 2000, Bollhöfer et al., 2005].

L'utilisation de plomb dans les essences a contribué à des hausses importantes de ses concentrations dans l'air, et donc à une pollution importante [Erel et al., 1997 ; Weiss et al., 1999 ; Bollhöfer et Rosman, 2000, 2001, 2002 ; Van de Velde et al., 2005]. La fin de l'addition de plomb dans les essences a rapidement changé cette tendance. Par exemple, Huang et al. [1996] estimèrent que, grâce cet arrêt pendant les années 70 en Amérique du nord, les concentrations moyennes de plomb trouvées dans les aérosols collectés aux Bermudes ont diminué d'un ordre de grandeur entre les années 1970 et 1990 et par un facteur quatre entre les années 1980 et 1990. L'arrêt de l'utilisation des essences plombées est arrivé bien plus tard dans l'hémisphère sud [Bollhöfer et Rosman, 2000]. Par exemple, en Afrique du sud, le plomb a commencé à être retiré des essences à la fin des années 90 [Bollhöfer et Rosman, 2000]. Mais en 2001-2003, l'utilisation des essences au plomb représentait encore 80% du marché ; elles ont été totalement retirées de ce marché en Janvier 2006 [Monna et al., 2006]. Witt et al. [2006] démontrèrent que la composition isotopique du plomb des aérosols collectés en 2002 dans l'océan atlantique sud et l'océan indien, et donc influencés par les émissions d'Amérique du sud, d'Afrique du sud ou d'Australie en fonction de leur lieu de prélèvement, mettaient en évidence la contribution d'autres sources de plomb dans leurs échantillons que la combustion des anciennes essences au plomb. Ces différentes sources ont été identifiées comme étant les émissions par combustion de charbon, les activités de fonderies, les exploitations de minerai et les émissions d'évènements naturels de poussières [Bollhöfer et Rosman 2000, Bollhöfer et al., 2005]. On peut donc considérer que les prélèvements atmosphériques effectués aujourd'hui dans l'océan austral, comme les échantillons du programme FLATOCOA, ne seront pas directement influencés par cette ancienne pollution. Les résultats sur leur composition isotopique en plomb ne

seront pas comparables aux valeurs issues d'une littérature plus ancienne mettant en évidence une contribution majeure des essences plombées.

### **3.2.2. Préparation des échantillons de dépôt et mesure du plomb et analyse**

L'analyse des isotopes du plomb par HR-ICP-MS demande à ce que les échantillons aient une concentration suffisamment élevée pour que tous les isotopes du plomb soient détectables par l'appareil, avec une précision suffisante et sans perdre la linéarité de réponse du détecteur. Notre appareil est équipé d'un SEM (« Secondary Electron Multiplier ») pour la détection des flux d'ions, qui n'est précise qu'en restant dans un mode de comptage discret où chaque ion est compté individuellement par la gerbe d'électrons qu'il génère. Un tel comptage suit la loi de poisson qui s'approche d'une loi normale avec un écart type (SD) égal à la racine carré du nombre N d'ions comptés :

$$SD(N) = \sqrt{N}$$

Si on appelle I l'intensité et  $\tau$  le temps de comptage, on a  $N = I \cdot \tau$  et on obtient:

$$SD(I) = \frac{\sqrt{I \cdot \tau}}{\tau} = \sqrt{\frac{I}{\tau}}$$

L'écart type relatif est donc égal à:

$$RSD\%(I) = \frac{1}{\sqrt{I \cdot \tau}}$$

Pour un temps de comptage donné, la répétabilité (RSD%) de la mesure est meilleure lorsque l'intensité augmente. Cependant, plus l'intensité augmente, plus l'intervalle séparant l'arrivée successive des ions diminue. Il existe un intervalle minimum, appelé « dead time » où le détecteur verra arriver les deux ions en coïncidence et ne comptera qu'un seul ion au lieu de deux; le comptage aura donc perdu une unité. Cet effet, proportionnel au carré de l'intensité I, entraîne une perte de linéarité dans la réponse du détecteur et donc provoque une erreur systématique de justesse

en sous-estimant l'intensité des isotopes les plus abondants. Nous avons mis au point une méthode d'analyse des rapports isotopiques du plomb, avec laquelle nous avons observé que le meilleur compromis entre répétabilité et justesse, donnant la meilleure précision, est obtenu avec une concentration en  $^{208}\text{Pb}$  égale à 0,5 ppb. Cette concentration correspond à une intensité détectée par le compteur d'ions de l'appareil d'environ 500 000 coups par secondes (cps). Au-dessus de 1 ppb, le détecteur reçoit un flux d'ions trop important et on peut observer l'effet du « dead time » sur les mesures sans qu'on puisse le corriger efficacement et de manière fiable malgré les procédures préconisées par le constructeur, qui se sont avérées trop imprécises pour l'usage que nous voulons faire des rapports isotopiques ici. En dessous de 0,2 ppb et pour un temps de mesure d'une dizaine de minutes, la répétabilité des mesures faites sur les isotopes du plomb est supérieure à 0,3 %, limite à partir de laquelle il devient difficile de travailler avec les mesures isotopiques du plomb.

Les échantillons de dépôt ont des concentrations en  $^{208}\text{Pb}$  qui varient entre 0.0004 et 0.0363 ppb pour Kerguelen et 0.002 et 0.094 ppb pour Crozet. Ces échantillons ont donc été pré-concentrés, puis dilués si nécessaire, pour atteindre la concentration de référence de 0,5 ppb selon le protocole suivant, inspiré des travaux de *Boutron et Martin* [1979] (l'ensemble des étapes a été réalisé en salle blanche ISO 5, sous hotte à flux laminaire ISO 1):

1. Les échantillons de dépôt ont été versés dans des pots en Téflon<sup>®</sup>, lavés *i)* selon le protocole décrit dans *Heimbürger et al.* [2012a] pour le matériel de collecte du dépôt, puis *ii)* fermés et laissés sur plaque chauffante en graphite téflonné, chauffée à 141°C, pendant 48 h minimum en contenant 10 mL de  $\text{HNO}_3$  Romil-UpA<sup>TM</sup> pur et enfin *iii)* rincés 6 fois à l'eau ultra-pure.
2. Ces pots, remplis, ont été placés sur la plaque chauffante, chauffée à 141°C, jusqu'à évaporation complète des échantillons.

3. Les échantillons évaporés ont été repris avec 5 mL d'une solution à 1 % de HNO<sub>3</sub> Romil-UpA™ pendant au minimum 2 h sur plaque chauffante à 141°C, les pots fermés pour éviter l'évaporation de ces 5 mL. Cette étape permet à tous les éléments présents dans l'échantillon et déposés sur les parois du pot d'être remis en solution. La reprise à 5 mL a été calculée à partir des concentrations connues de <sup>208</sup>Pb dans chaque échantillon afin d'obtenir une nouvelle concentration en <sup>208</sup>Pb d'environ 0,5 ppb. Quelques échantillons plus concentrés ont été dilués par la solution à 1 % de HNO<sub>3</sub> Romil-UpA™ pour atteindre la concentration de référence.
4. Une fois refroidis, les échantillons ont été introduits dans des tubes lavés (protocole de lavage décrit dans Heimburger et al., [2012a]) avant analyses par la HR-ICP-MS.

Deux blancs de manipulation ont été réalisés : 100 mL de HNO<sub>3</sub> Romil-UpA™ 1 % ont été introduits dans les pots en Téflon® afin de suivre le protocole d'évaporation des échantillons. Les concentrations en <sup>208</sup>Pb de ces deux blancs se sont avérés être en dessous de la limite de détection (DL) de l'appareil, ce qui a permis d'exclure la possibilité d'une contamination en plomb des échantillons de dépôt pendant l'expérience. Une quantité de CRM SLRS-5 a été diluée 10 fois puis a suivi le même protocole d'évaporation afin de constater qu'aucune perte ni gain de plomb ne se produit pendant cette procédure. Nous avons utilisé une solution de CRM NIST 981, standard couramment utilisé lors d'analyses isotopiques du plomb [Monna et al., 2006], à 0.5 ppb pour calibrer la HR-ICP-MS et corriger du biais isotopique, induit par l'appareil, les différentes valeurs des rapports isotopiques de plomb mesurés (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb). Ce biais ne dépasse jamais les 1 % par rapport aux valeurs certifiées du NIST 981. Ce standard a également été analysé tous les cinq échantillons et nous avons pu constater que les rapports d'intensité mesurés tout au long d'un set d'analyse variaient à moins de 0.1%, ce qui nous a permis de garder la même



calibration pour tous les échantillons de ce même set.

Puisque les valeurs de flux de dépôt des duplicats A et B sont similaires (cf Figure A1-4, Tableau A3-3), seuls les duplicats A ont été évaporés et analysés. Les résultats sur les isotopes du plomb présentés ici sont ceux obtenus pour les sites de Jacky (îles Kerguelen) et de Pointe Basse (Crozet) et pour toute la période d'échantillonnage de ces deux sites.

### **3.2.3. Résultats et discussion sur les rapports isotopiques de plomb**

Les tableaux III-1 et III-2 présentent les valeurs des rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  mesurés dans les échantillons de dépôt collectés aux îles Kerguelen et de Crozet respectivement. Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  varient entre 1,151 et 1,187 pour les îles Kerguelen et entre 1,163 et 1,195 pour Crozet, les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  sont entre 2,429 et 2,473 et entre 2,425 et 2,466 pour les deux sites respectifs, et les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  entre 2,045 et 2,111 et entre 2,055 et 2,086. L'échantillon prélevé du 18 au 26 Octobre 2010 à Crozet, et soupçonné d'être contaminé localement par l'incinérateur placé près du site de prélèvement (cf 3.2.3 de l'article III), montre bien des rapports isotopiques très éloignés des autres échantillons, ce qui confirme sa contamination (Tableau III-2). Cette différence est notamment très marquée pour le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , pour lequel le rapport médian est de  $2,066 \pm 0,009$  ( $\pm\text{SD}$ ) alors qu'il est de  $2,000 \pm 0,002$  pour cet échantillon, qui a donc été écarté de la discussion.

Tableau III-1 : Rapports isotopiques du plomb des échantillons de dépôt A, Jacky (Kerguelen).

Site	Installation	Collecte	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Kerguelen, Jacky	23/11/08	28/11/08	1.173 ± 0.006	2.089 ± 0.011	2.450 ± 0.013
	28/11/08	03/12/08	1.173 ± 0.006	2.095 ± 0.011	2.456 ± 0.013
	03/12/08	12/12/08	1.164 ± 0.002	2.105 ± 0.004	2.451 ± 0.005
	12/12/08	31/12/08	1.176 ± 0.001	2.094 ± 0.002	2.463 ± 0.003
	31/12/08	14/01/09	1.151 ± 0.001	2.111 ± 0.003	2.430 ± 0.003
	14/01/09	02/02/09	1.165 ± 0.001	2.095 ± 0.003	2.442 ± 0.003
	02/02/09	17/02/09	1.171 ± 0.002	2.089 ± 0.003	2.447 ± 0.004
	17/02/09	03/03/09	1.158 ± 0.002	2.104 ± 0.004	2.436 ± 0.005
	03/03/09	13/03/09	1.176 ± 0.004	2.093 ± 0.006	2.462 ± 0.008
	13/03/09	28/03/09	1.165 ± 0.002	2.111 ± 0.004	2.460 ± 0.005
	28/03/09	15/04/09	1.166 ± 0.002	2.094 ± 0.003	2.441 ± 0.004
	15/04/09	29/04/09	1.172 ± 0.003	2.094 ± 0.005	2.454 ± 0.005
	29/04/09	14/05/09	1.174 ± 0.003	2.099 ± 0.005	2.466 ± 0.005
	14/05/09	31/05/09	1.170 ± 0.002	2.094 ± 0.004	2.450 ± 0.005
	31/05/09	17/06/09	1.176 ± 0.003	2.081 ± 0.005	2.448 ± 0.006
	17/06/09	02/07/09	1.178 ± 0.002	2.087 ± 0.003	2.458 ± 0.004
*	02/07/09	13/07/09	1.171 ± 0.002	2.077 ± 0.003	2.433 ± 0.004
*	13/07/09	06/08/09	1.178 ± 0.002	2.074 ± 0.004	2.441 ± 0.004
*	06/08/09	21/08/09	1.164 ± 0.002	2.100 ± 0.003	2.445 ± 0.004
	21/08/09	10/09/09	1.182 ± 0.002	2.090 ± 0.003	2.470 ± 0.004
	10/09/09	06/10/09	1.182 ± 0.002	2.077 ± 0.003	2.455 ± 0.004
	06/10/09	17/10/09	1.171 ± 0.002	2.095 ± 0.004	2.453 ± 0.005
	17/10/09	04/11/09	1.183 ± 0.002	2.090 ± 0.003	2.473 ± 0.003
	04/11/09	21/11/09	1.173 ± 0.003	2.096 ± 0.005	2.460 ± 0.005
	21/11/09	03/12/09	1.178 ± 0.003	2.094 ± 0.005	2.465 ± 0.005
	04/12/09	11/12/09	1.156 ± 0.002	2.108 ± 0.004	2.436 ± 0.004
	11/12/09	24/12/09	1.179 ± 0.002	2.086 ± 0.003	2.460 ± 0.003
	10/01/10	31/01/10	1.170 ± 0.002	2.110 ± 0.003	2.470 ± 0.003
	31/01/10	05/03/10	1.165 ± 0.002	2.094 ± 0.004	2.440 ± 0.005
	05/03/10	22/03/10	1.179 ± 0.003	2.083 ± 0.005	2.456 ± 0.005
	22/03/10	07/04/10	1.165 ± 0.002	2.096 ± 0.004	2.443 ± 0.005
	07/04/10	27/04/10	1.166 ± 0.002	2.098 ± 0.004	2.445 ± 0.005
	27/04/10	12/05/10	1.185 ± 0.002	2.064 ± 0.003	2.445 ± 0.003
*	12/05/10	03/06/10	1.168 ± 0.002	2.084 ± 0.003	2.436 ± 0.004
*	03/06/10	17/06/10	1.176 ± 0.002	2.079 ± 0.003	2.444 ± 0.003
*	17/06/10	04/07/10	1.171 ± 0.002	2.083 ± 0.003	2.440 ± 0.004
*	04/07/10	19/07/10	1.178 ± 0.002	2.070 ± 0.003	2.437 ± 0.004
*	19/07/10	01/08/10	1.180 ± 0.003	2.092 ± 0.006	2.472 ± 0.007
*	01/08/10	16/08/10	1.181 ± 0.002	2.075 ± 0.004	2.450 ± 0.005
*	16/08/10	07/09/10	1.187 ± 0.002	2.045 ± 0.003	2.429 ± 0.004

Tableau III-2: Rapports isotopiques des échantillons de dépôt A, Pointe Basse (Crozet).

Site	Installation	Collecte	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Crozet	12/01/10	10/02/10	1.180 ± 0.002	2.068 ± 0.004	2.440 ± 0.004
	10/02/10	13/03/10	1.172 ± 0.001	2.069 ± 0.002	2.426 ± 0.002
	13/03/10	23/04/10	1.187 ± 0.003	2.061 ± 0.005	2.445 ± 0.006
	23/04/10	15/05/10	1.175 ± 0.002	2.075 ± 0.004	2.439 ± 0.005
	* 15/05/10	10/06/10	1.163 ± 0.003	2.086 ± 0.005	2.426 ± 0.006
	* 10/06/10	27/07/10	1.172 ± 0.002	2.069 ± 0.004	2.425 ± 0.005
	* 27/07/10	06/08/10	1.173 ± 0.000	2.082 ± 0.001	2.443 ± 0.004
	* 06/08/10	03/09/10	1.179 ± 0.001	2.064 ± 0.001	2.437 ± 0.001
	03/09/10	11/09/10	1.195 ± 0.003	2.064 ± 0.002	2.466 ± 0.002
	11/09/10	24/09/10	1.189 ± 0.002	2.055 ± 0.002	2.443 ± 0.003
	24/09/10	18/10/10	1.183 ± 0.002	2.064 ± 0.002	2.444 ± 0.001
	18/10/10	26/10/10	1.205 ± 0.001	2.000 ± 0.002	2.412 ± 0.002
	26/10/10	11/11/10	1.181 ± 0.001	2.061 ± 0.002	2.433 ± 0.001

\* : échantillons enrichis en plomb pendant l'hiver austral (idem pour le Tableau III-2).  
 18/10/10 : échantillon contaminé.

Les rapports isotopiques de plomb mesurés ici ont été comparés à ceux disponibles dans la littérature pour différents types d'échantillons (aérosols, sols, tourbes, glace), identifiés comme n'étant pas influencés par la contamination des anciennes essences au plomb par les différents auteurs (Figure III-2, Figure III-3). Néanmoins, la comparaison de nos valeurs avec celles trouvées dans les essences en plomb et dans des lichens d'Afrique du sud contaminés par cette pollution [Monna et al., 2006] permet d'affirmer que les échantillons de Kerguelen et de Crozet ne sont pas influencés par cette source de plomb quasiment disparue aujourd'hui, puisque leurs rapports

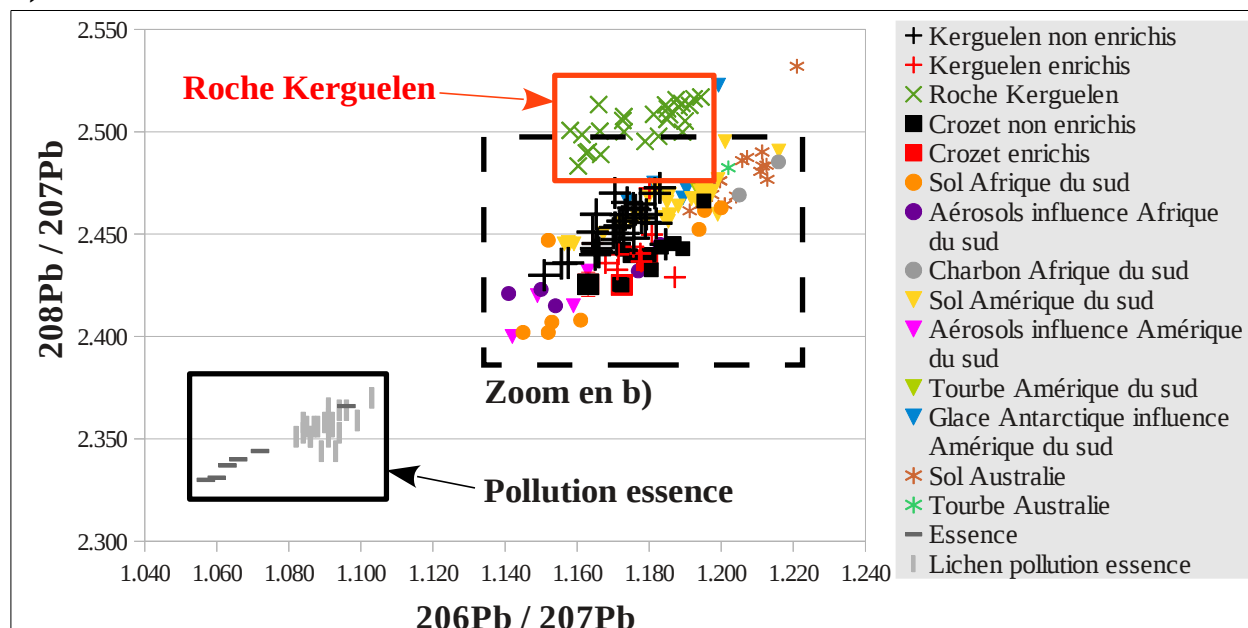
isotopiques sont très éloignés de ceux des essences et des lichens (Figure III-2a, Figure III-3a). Par ailleurs, les rapports isotopiques mesurés dans différentes roches collectées aux Kerguelen à différents endroits de l'archipel [Gautier *et al.*, 1990 ; Weis *et al.*, 1993] ne correspondent également pas à ceux mesurés dans les échantillons de dépôt. La composition isotopique en plomb d'une roche étant conservée lorsque celle-ci subit des processus environnementaux [Doe, 1970, Bollhöfer *et Rosman*, 2000 ; Bollhöfer *et al.*, 2005], une contamination de cet élément dans nos échantillons par d'éventuelles émissions locales peut donc être exclue.

Les rapports isotopiques entre les échantillons de Crozet enrichis en plomb pendant l'hiver austral et ceux non enrichis sont similaires, voire identiques aux barres d'incertitudes près, comme c'est le cas pour les échantillons collectés entre le 10 Février et le 3 Mars 2010 et entre le 10 Juin et le 27 Juillet 2010 (Tableau III-1). Le test statistique non paramétrique (« ranking ») de Kruskal-Wallis<sup>25</sup> [Kruskal *et Wallis*, 1952] montre qu'aux Kerguelen les échantillons enrichis et non enrichis sont significativement différents en terme de composition isotopique en plomb et donc forment deux populations bien distinctes. Par contre, les échantillons de dépôt enrichis des Kerguelen ne sont pas significativement différents des échantillons de Crozet, ce qui amène à supposer que la source de plomb aux Kerguelen pendant l'hiver austral et à Crozet est la même.

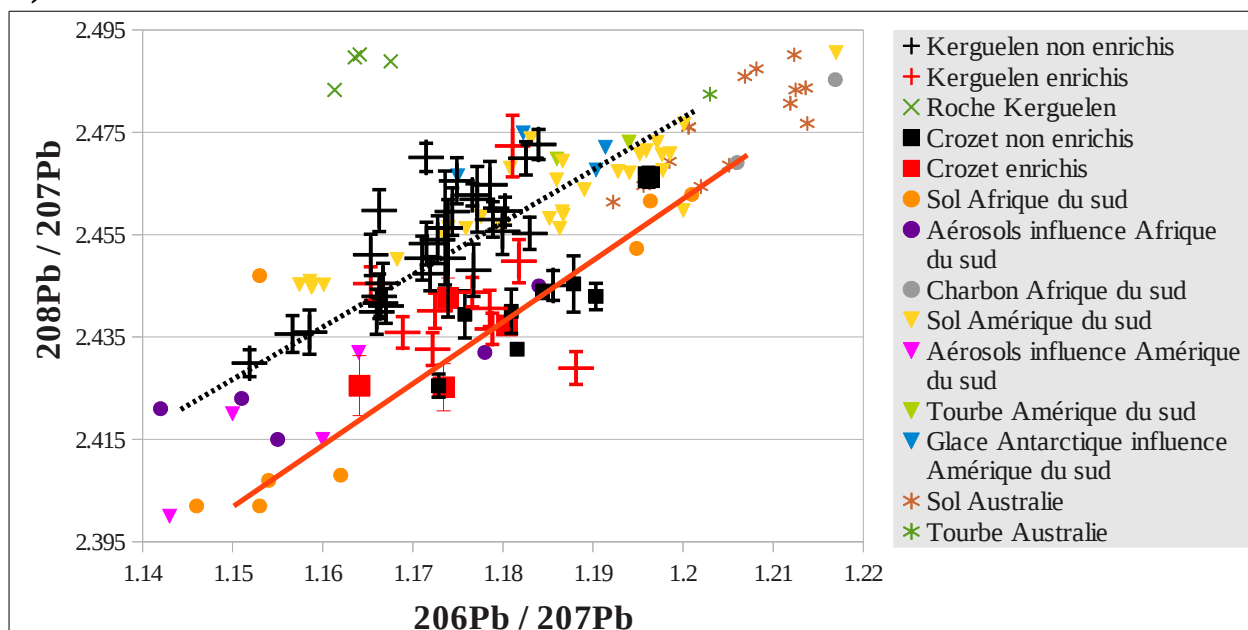
---

25 **Test de Kruskal-Wallis** : utilisé pour déterminer si k échantillons sont issus de la même population.

a)



b)



**Figure III-2 :** Rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mesurés aux îles Kerguelen (croix) et de Crozet (carré) : comparaison avec la littérature. Les échantillons enrichis en plomb (pendant l'hiver austral) sont représentés en rouge, les non enrichis en noir. Références : roche Kerguelen [Gautier et al., 1990 ; Weis et al., 1993] ; sol Afrique du sud [Soderberg et Compton, 2007 ; Vallelonga et al., 2010] ; sol Australie [Bollhöfer et al., 2005 ; Lottermoser, 2009 ; Vallelonga et al., 2010] ; sol Amérique du sud [Dejonghe et al., 2002 ; Vallelonga et al. 2010] ; aérosols [Witt et al., 2006] ; tourbes [Kylander et al., 2010] ; charbon Afrique, lichen, essence [Monna et al., 2006] ; glace Antarctique [Vallelonga et al., 2010].

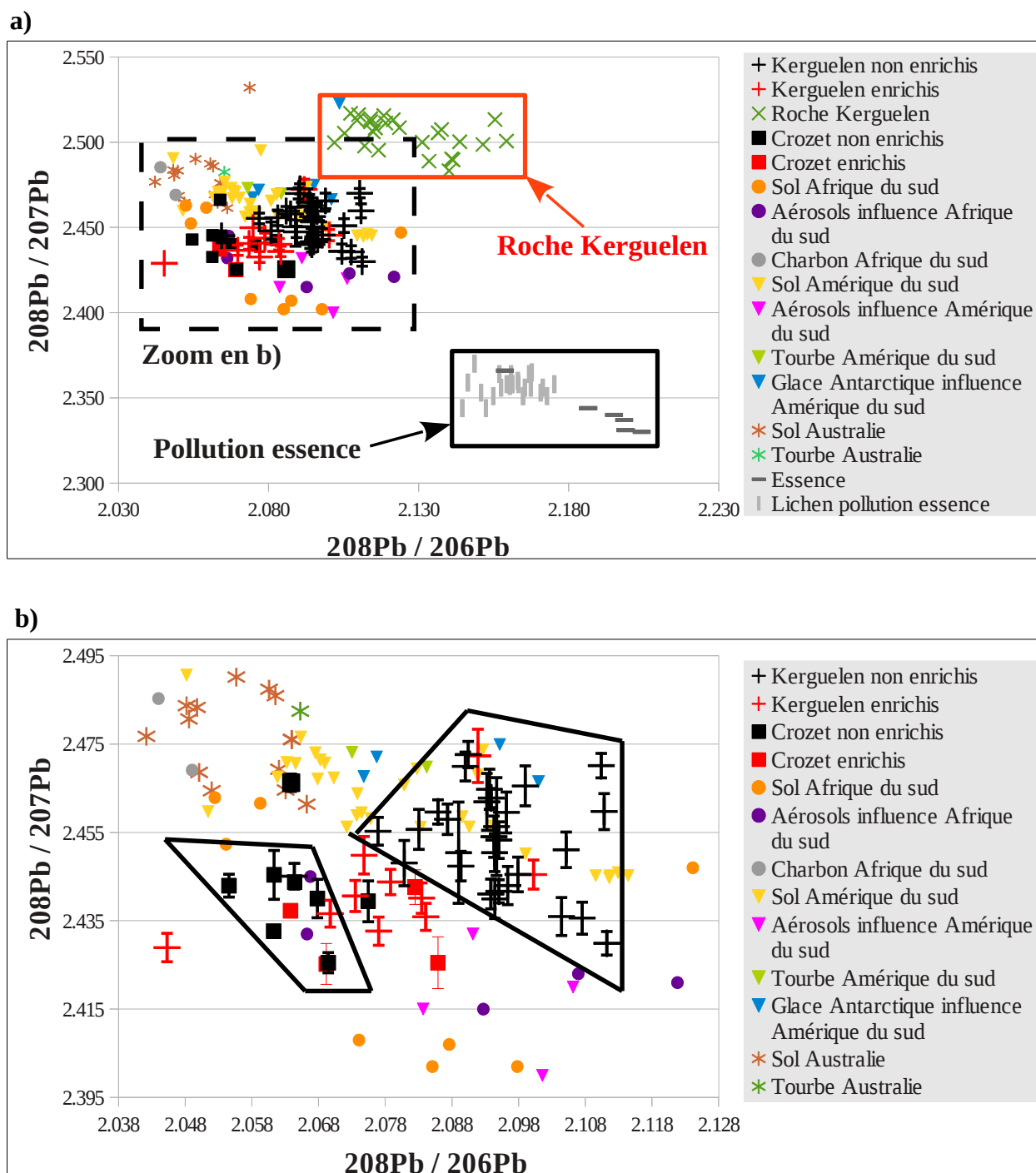


Figure III-3 : Rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction des rapports  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  mesurés aux îles Kerguelen (croix) et de Crozet (carré) : comparaison avec la littérature. Les échantillons enrichis en plomb (pendant l'hiver austral) sont représentés en rouge, les non enrichis en noir. Les références bibliographiques sont les mêmes que celles données en Figure III-1.

Les échantillons de dépôt non enrichis en plomb collectés sur le site J (Jacky) aux Kerguelen ont une signature isotopique semblable à celles trouvées dans les sols de Patagonie [Dejonghe et al., 2002, Vallelonga et al., 2010], ainsi que dans les glaces antarctiques dont l'origine du dépôt atmosphérique a été identifiée comme étant l'Amérique du sud [Vallelonga et al., 2010] (Figure III-2b, Figure III-3b). Les îles Kerguelen recevraient donc en totalité ou majoritairement les émissions de cette région source, sauf pendant l'hiver où une autre source plus riche en plomb y altère les rapports isotopiques. Les échantillons de Crozet ont une composition isotopique plus proche de celles des sols africains sans montrer de différences entre les épisodes enrichis et ceux qui ne le sont pas. Witt et al. [2006] ont trouvé une signature isotopique en plomb similaire aux échantillons de dépôt de Crozet dans des aérosols collectés en mer près des côtes d'Afrique du sud, ce qui tend à confirmer l'hypothèse d'une source africaine majoritaire à Crozet. Néanmoins, des données supplémentaires sur la composition isotopique des sols érodables d'Afrique du sud et d'aérosols générés dans ses régions émettrices permettraient de trouver une meilleure adéquation entre nos données et la signature isotopique de cette source. Les échantillons de Kerguelen enrichis en plomb, dont la composition isotopique n'est pas significativement différente de celles des échantillons de Crozet, ont des rapports isotopiques situés entre ceux de Kerguelen non enrichis et ceux de Crozet. Pendant l'hiver austral, les îles Kerguelen recevraient donc une contribution supplémentaire en provenance d'Afrique du sud dans leur dépôt. Ce changement peut être causé soit par une augmentation des sources anthropiques de plomb en Afrique pendant l'hiver, due par exemple à la combustion de charbon, ou à un transport de cette source plus efficace pendant l'hiver austral. La signature isotopique des sols australiens est, quant à elle, différente de nos échantillons (Figures III-2b et III-3b), ce qui apporte un argument supplémentaire pour considérer cette source de poussières atmosphériques comme négligeable dans la région étudiée ici.

## 3.2. Profils de terres rares

### 3.2.1. Les terres rares dans l'environnement

Les REE (« Rare Earth Elements ») sont des métaux présents naturellement à l'état de traces et qui regroupent les éléments du lanthane au lutécium ( $_{57}\text{La}$ ,  $_{58}\text{Ce}$ ,  $_{59}\text{Pr}$ ,  $_{60}\text{Nd}$ ,  $_{62}\text{Sm}$ ,  $_{63}\text{Eu}$ ,  $_{64}\text{Gd}$ ,  $_{65}\text{Tb}$ ,  $_{66}\text{Dy}$ ,  $_{67}\text{Ho}$ ,  $_{68}\text{Er}$ ,  $_{69}\text{Tm}$ ,  $_{70}\text{Yb}$ ,  $_{71}\text{Lu}$ ), à l'exception du prométhéum ( $_{61}\text{Pm}$ ). Ces éléments sont caractérisés par des propriétés chimiques et physiques très proches, qui leur confèrent des comportements très similaires dans l'environnement. Néanmoins, la diminution régulière de leur rayon ionique avec leur numéro atomique crée une faible variation de leur comportement chimique et donc implique leur regroupement en trois classes différentes: les REE légères (LREE), moyennes (MREE) et lourdes (HREE) [Henderson, 1984]. Selon les études considérées, le groupe des LREE comprend les éléments du lanthane au praséodyme ou néodyme, le groupe des MREE va du praséodyme ou néodyme jusqu'au dysprosium ou holmium, et les HREE du dysprosium ou holmium au lutécium [Laveuf et Cornu, 2009]. Présents dans plus de 200 minéraux, les REE ne sont pas si rares que cela. Par exemple, le cérium a une abondance naturelle quasiment égale à celle du cuivre ou du zinc ; le lutécium et le thulium sont plus abondant dans la croûte terrestre que le cadmium ou le sélénium [Tyler, 2004].

Les REE sont souvent utilisés comme traceurs d'origine ou de processus dans différentes disciplines environnementales telles que l'hydrologie, la géochimie ou la géologie (e.g. Gaillardet et al. [1997] ; Greaves et al. [1999], Gaiero et al. [2004], Laveuf et Cornu [2009]). Il a été montré par exemple que la formation d'un sol à partir d'une roche mère entraîne un appauvrissement en REE dans le sol formé [Nesbitt, 1979 ; Aubert et al., 2001]. Le fractionnement de REE, que ce soit un appauvrissement ou un enrichissement de ces éléments, conditionne les teneurs et les profils de REE dans les sols, mais également dans l'atmosphère [Sholkovitz et al, 1993]. Dans les sols, ce



fractionnement dépend des propriétés chimiques des différentes REE, de la nature de la roche mère, de la pédogenèse<sup>26</sup> et des propriétés propres à chaque type de sol, comme son pH, sa composition minéralogique [Aubert *et al.*, 2001 ; Compton *et al.*, 2003 ; Laveuf et Cornu, 2009] ou encore de son activité biologique [Tyler, 2004]. Sholkovitz *et al.* [1993] montrèrent que les compositions en REE d'aérosols et de pluies collectés aux Bermudes, dans l'océan Atlantique nord, sont différentes de celle trouvée dans la croûte terrestre [Taylor et McLennan, 1985]. D'après Sholkovitz *et al.* [1993] cette différence pourrait être expliquée par un fractionnement en REE pendant le transport des particules atmosphériques de leur zone source à leur zone de dépôt, mais dont on ignore pour l'instant le mécanisme. Ces auteurs observèrent également que les teneurs en REE sont différentes entre les échantillons d'aérosols et de pluies filtrées, mettant en évidence un fractionnement en REE probablement causé par la dissolution sélective des particules atmosphériques dans l'eau de pluie. Cette dissolution serait contrôlée par la quantité et les types de minéraux réfractaires qui composent les particules. Gaiero *et al.* [2004] utilisèrent également les profils de REE de sols et d'aérosols patagoniens afin de déduire l'origine des poussières présentes dans les carottes de glace à l'est de l'Antarctique.

### ***3.2.2. Analyses des terres rares dans les échantillons de dépôt : résultats et discussion***

#### ***3.2.2.1. Résultats analytiques***

Les échantillons pré-concentrés et utilisés pour déterminer les rapports isotopiques du plomb dans le dépôt ont également servi à analyser les REE par HR-ICP-MS. L'analyse de ces échantillons a permis d'améliorer la précision de la mesure, en comparaison avec les résultats obtenus sur les REE avec les échantillons non pré-concentrés, et d'accéder aux concentrations des HREE qui étaient quasi systématiquement en dessous de la limite de détection dans les échantillons originaux. Pour

---

<sup>26</sup> **Pédogenèse** : ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques responsables de la transformation au cours du temps d'une roche mère en sol, puis de l'évolution de ce sol.

rappel, nous avons développé une méthode spécifique à l'analyse des REE en haute résolution afin de s'affranchir des interférences isobariques ionomoléculaires, notamment pour l'euporium, le gadolinium et le terbium (cf chapitre 2, 3.). Les isotopes analysés par cette méthode sont listés dans le tableau III-3. Les échantillons ont été pesés avant leur évaporation et après leur reprise par la solution de HNO<sub>3</sub> Romil-UpA<sup>TM</sup> 1 % v.v., afin de remonter aux concentrations en REE d'origine. Trois blancs analytiques ont été réalisés avec une solution de HNO<sub>3</sub> Romil-UpA<sup>TM</sup> 1 % v.v.; les blancs de manipulation utilisés pour l'analyse des isotopes du plomb (cf 3.2.2 de ce chapitre) ont été ré-analysés pour quantifier une possible contamination en REE pendant l'évaporation des échantillons. Le standard de roche BE-N (SARM, Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, France) minéralisé (cf chapitre IV) ainsi que le CRM SLRS-5 ont été analysés dans le but de quantifier la reproductibilité et la justesse des mesures faites en HR-ICP-MS et de les valider. Le lanthane, préalablement analysé en basse résolution (cf article III), a servi d'étalon interne pour corriger la dérive instrumentale par rapport à l'étalonnage initial.

Les DLs analytiques (Tableau III-3) sont au minimum un ordre de grandeur en dessous des concentrations en REE dans les échantillons de dépôt pré-concentrés. Les concentrations des deux blancs de manipulation sont en dessous des DLs pour l'ensemble des REE. Les RSD % sont inférieures à 10 % pour tous les éléments et les RR % sur le SLRS-5 égales à 100 % ± 11 % (Tableau III-3). Afin d'avoir une lecture plus facile des distributions de REE dans les échantillons, leurs concentrations ont été normalisées en divisant chaque valeur par celle correspondant à la croûte terrestre publiée dans *Taylor et McLennan* [1985], définissant ainsi le profil de REE. La figure III-4 compare ces profils, obtenus à partir des mesures faites sur le SLRS-5 (toutes les mesures sur le SLRS-5 ont été moyennées ici) avec les profils calculés à partir des données issues de la littérature sur ce CRM [*Heimbürger et al.*, 2012b ; *Yeghicheyan et al.*, 2013]. La figure III-5

présente ces profils pour les valeurs de BE-N mesurées ici et certifiées par le SARM. L'ensemble de ces profils, que ce soit pour le SLRS-5 ou le BE-N (mesurés, certifiés ou publiés), sont en bonne adéquation : nos mesures faites sur les REE sont validées. Les incertitudes de l'ensemble des concentrations mesurées ont été calculées selon l'équation 1 de l'article III.

**Tableau III-3:** Limite de détection (DL), reproductibilité (RSD%) et justesse (RR%) sur l'ensemble de mesures de SLRS-5 (éaporés, non éaporés) obtenues lors des analyses de REE.

Elément	Isotopes	DL (ppt)	SLRS-5 publié	SLRS-5 mesuré après correction	RDS%	RR%
La	139	0.47	196 ± 11			
Ce	140	0.50	236 ± 16	237 ± 5	2%	100%
Pr	141	0.71	46.9 ± 2.5	47.3 ± 4.3	6%	101%
Nd	146	0.87	185 ± 20	184 ± 9	5%	100%
Sm	147	0.38	32.4 ± 3.3	31.6 ± 2.3	5%	98%
Eu	153	0.11	5.6 ± 1.4	5.9 ± 0.7	9%	106%
Gd	157	0.64	24.9 ± 3.0	27.0 ± 7.9	9%	109%
Tb	159	0.12	3.2 ± 0.6	3.3 ± 0.3	9%	103%
Dy	163	0.68	18.2 ± 2.5	17.6 ± 1.5	7%	97%
Ho	165	0.46	3.6 ± 0.5	3.4 ± 0.3	6%	95%
Er	166	0.12	10.5 ± 1.0	10.5 ± 0.7	7%	100%
Tm	169	0.13	1.3 ± 0.3	1.4 ± 0.2	7%	111%
Yb	172	0.13	9.3 ± 0.7	9.4 ± 0.7	7%	101%
Lu	175	0.04	1.5 ± 0.2	1.5 ± 0.1	9%	99%

\* : le lanthane a servi d'étalon interne, la RSD % et RR % ne peuvent être calculées pour cet élément.  
SLRS-5 publié : issus de Heimbürger et al. [2012b].

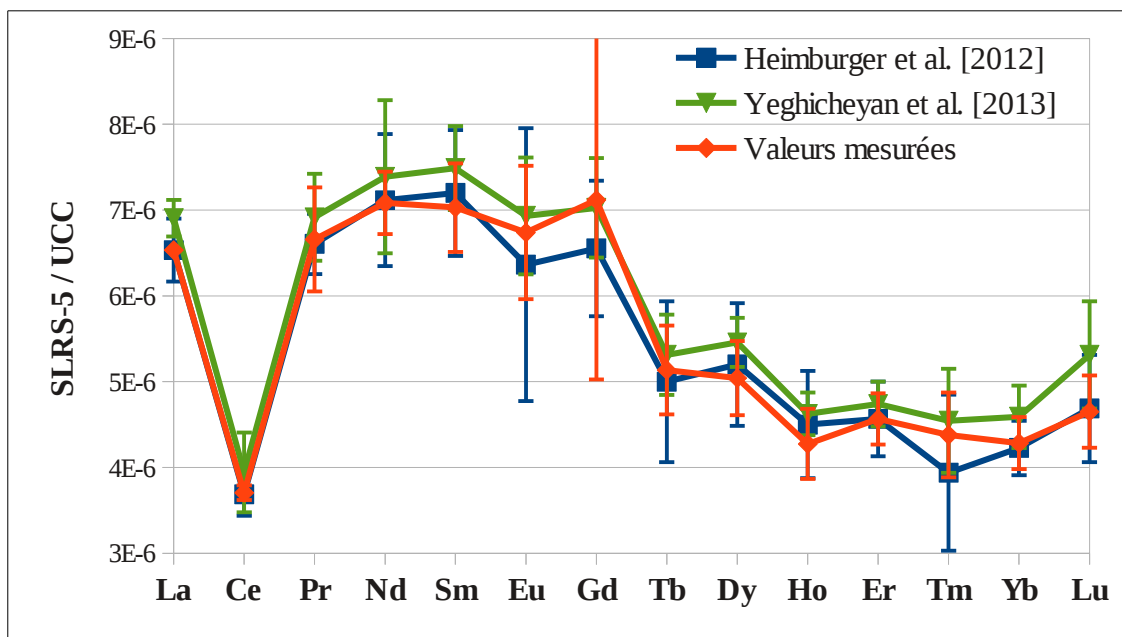


Figure III-4: Comparaison des profils de REE mesurés par HR-ICP-MS dans le SLRS-5 avec les valeurs de SLRS-5 disponibles dans la littérature.

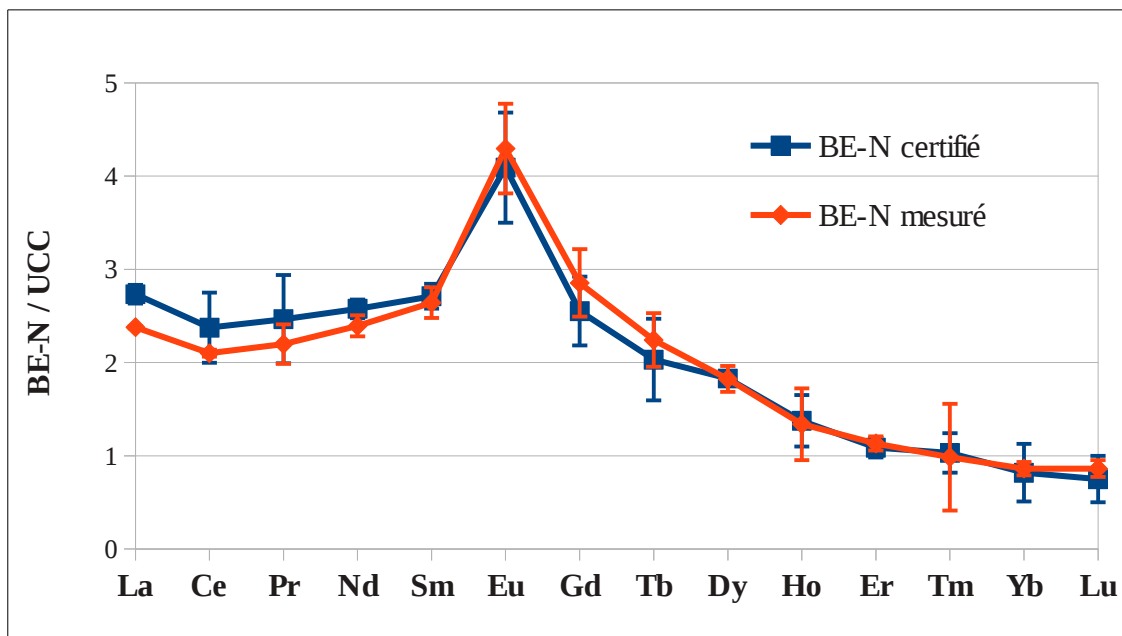


Figure III-5: Comparaison des profils de REE mesurés par HR-ICP-MS dans le standard BE-N avec les valeurs de BE-N certifiées.

### 3.2.2.2. Flux de REE aux îles Kerguelen et de Crozet

Les flux journaliers et globaux de chaque REE ont été calculés à partir des mesures faites sur les duplicats A des échantillons de dépôt pour les sites de Jacky (J, Kerguelen) et Pointe Basse (PB, Crozet). Ces flux ont été calculés respectivement selon les équations 2 et 7 de l'article III. Leurs incertitudes ont été obtenues à partir des équations 1, 4, 5, 6 et 7 du même article. L'incertitude expérimentale, qui correspond à la différence des valeurs de flux entre les duplicats A et B et qui ne peut donc être calculée directement ici, est estimée à 10 %, ce qui correspond à l'incertitude expérimentale moyenne pour le lanthane et le cérium calculée à partir des mesures faites en basse résolution.

Les flux journaliers de REE, dont les valeurs figurent en Annexe 5, sont tous corrélés à plus de 98 % avec celui de l'aluminium aux Kerguelen et à plus de 87 % à Crozet. Leurs variations annuelles suivent celles de l'aluminium, avec une augmentation des flux pendant le printemps austral. Les REE font donc bien parti du groupe « crustal » défini dans l'article III. Les flux globaux en REE sont similaires pour les deux sites de prélèvements, aux valeurs d'incertitudes près, à l'exception du lanthane et du cérium (Tableau III-4). Le calcul des facteurs d'enrichissement permet de constater que les REE présentent des variations de ces facteurs semblables aux éléments crustaux de l'article III et donc qu'ils ne sont pas enrichis pendant l'hiver austral. Ces facteurs montrent également que le dépôt à Crozet est en moyenne une fois et demi à deux fois plus enrichis en La, Ce, Pr, Nd (LREE) et en Sm et Eu qu'aux Kerguelen.

**Tableau III-4:** Flux journaliers ( $\text{ng.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ) moyennés sur toute la période d'échantillonnage des sites respectifs.

	Kerguelen (J) 2009-2010	Crozet (PB) 2010
La	24 ± 5	41 ± 8
Ce	56 ± 11	84 ± 17
Pr	6.0 ± 1.4	8.8 ± 2.0
Nd	23 ± 5	32 ± 7
Sm	4.8 ± 1.1	5.9 ± 1.3
Eu	1.2 ± 0.4	1.5 ± 0.4
Gd	4.6 ± 1.5	5.0 ± 1.5
Tb	0.68 ± 0.19	0.68 ± 0.18
Dy	3.7 ± 0.9	3.6 ± 0.9
Ho	0.69 ± 0.18	0.65 ± 0.16
Er	1.8 ± 0.4	1.7 ± 0.4
Tm	0.25 ± 0.08	0.22 ± 0.07
Yb	1.5 ± 0.4	1.3 ± 0.3
Lu	0.22 ± 0.06	0.18 ± 0.05

### 3.2.2.3. Profils de REE dans le dépôt

Les profils en REE ont été calculés pour toute la série A des échantillons de dépôt des îles Kerguelen et de Crozet. Ces profils sont similaires pour tous les échantillons de chaque site, suggérant une origine terrigène identique tout au long de l'année pour chacun des sites. La figure III-6 représente la moyenne respective de ces profils pour Kerguelen et Crozet ; les barres d'incertitudes correspondent à l'écart-type (SD) calculé sur l'ensemble des profils pour chaque site. Comme il a déjà été observé avec les facteurs d'enrichissement, Crozet est plus enrichi en LREE que Kerguelen. Cet enrichissement est plus marqué pour le lanthane et s'estompe progressivement lorsque la masse des REE augmente. Le fractionnement entre LREE et HREE est couramment quantifié par le rapport La/Lu [Laveuf et Cornu, 2009] : celui-ci est égal à  $2,5 \pm 0,5$  (moyenne  $\pm$  SD) à Crozet et  $1,2 \pm 0,1$  à Kerguelen, montrant ainsi que le fractionnement entre LREE et HREE est plus marqué sur le premier site que sur le deuxième. Au vue de ces différences,

ces deux sites pourraient donc recevoir un apport terrigène de différentes zones sources, comme le suggèrent les résultats sur les isotopes du plomb.

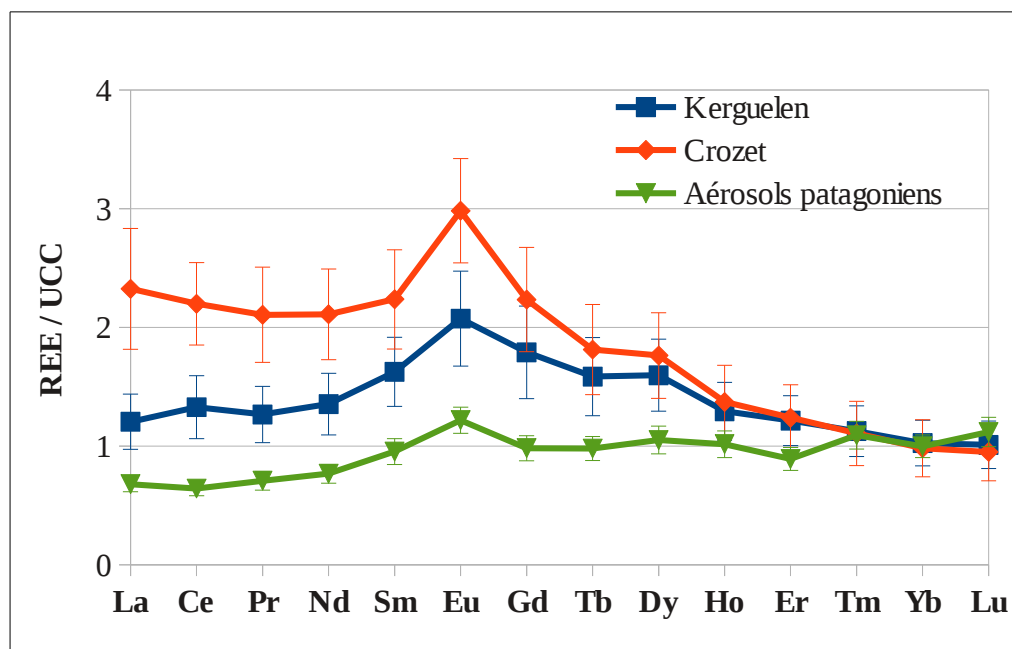


Figure III-6 : Profils moyens de REE des échantillons de dépôt collectés aux îles Kerguelen (bleu) et de Crozet (rouge). Comparaison avec le profil moyen de REE d'aérosol patagonien (vert) [Gaiero et al., 2004].

Les profils de REE aux Kerguelen et à Crozet ont été comparés à ceux trouvés dans les aérosols patagoniens documentés par Gaiero et al. [2004] (Figure III-6). Ces auteurs ont trouvé que les profils de REE sont identiques dans leurs échantillons d'aérosols collectés sur trois sites différents du nord de la Patagonie. Ces profils s'avèrent également être en adéquation avec ceux de sols patagoniens collectés par ces mêmes auteurs, ce qui suggèrent qu'aucun fractionnement en REE n'a été mis en évidence entre les sols et les aérosols formés à partir de ces sols. Les profils de REE des îles Kerguelen et de Crozet sont de manière globale plus enrichis, d'un facteur deux à trois, en REE que les aérosols patagoniens, à l'exception des REE les plus lourdes (Tm, Yb, Lu). Le profil moyen de REE des aérosols patagoniens présentés par Gaiero et al. [2004] est néanmoins plus proche de celui de Kerguelen. Aucune autre valeur de concentration en REE dans les aérosols de l'hémisphère

sud n'a été trouvée dans la littérature, que ce soit pour des aérosols collectés en zone d'émission continentale ou au-dessus de l'océan, limitant ainsi les possibilités de comparaison de nos valeurs. A l'heure actuelle, nous ne pouvons donc pleinement utiliser ces profils comme traceurs de sources par manque de données sur ces sources. Si on considère qu'aucun fractionnement en REE ne se produit lors du transport des aérosols, la région nord de la Patagonie échantillonnée par *Gaiero et al.* [2004] ne serait pas la zone source du dépôt aux Kerguelen, puisque les profils sont différents. Mais d'après *Sholkovitz et al.* [1993], le transport des particules atmosphériques de leur zone source vers leur zone de dépôt pourrait induire un fractionnement en REE. *Feng et al.* [2011] montrèrent que la concentration en HREE tend à augmenter inversement à la taille des grains de loess<sup>27</sup>, ce qui pourrait avoir un impact sur les teneurs en REE, et donc sur leurs profils, lors du transport d'aérosols et par conséquent dans le dépôt. *Weber et al.* [1998] expliquèrent que les différences de profils de REE observées dans différentes tailles de grains sont principalement causées par une minéralogie différente de ces grains, ce que supposait déjà *Sholkovitz et al.* [1993], et notamment en phosphate, dont une teneur plus élevée dans l'aérosol fin favoriserait un enrichissement en MREE dans les précipitations. Ces auteurs observèrent également que la composition en REE des grains de loess susceptibles d'être transportés au-dessus de l'océan ne diffère pas de celle des poussières atmosphériques trouvées dans les sédiments du Pacifique nord. Aux vues de ces résultats, des mesures supplémentaires sur les aérosols émis à partir des trois sources continentales de l'hémisphère sud (Amérique du sud, Afrique du sud et Australie), et sur les sols dont ils sont issus, sont donc nécessaires à ce stade afin de comprendre le devenir des REE dans l'atmosphère et les processus qu'ils subissent, susceptibles de faire varier leurs profils dans les zones océaniques éloignées par rapports aux zones sources continentales.

---

<sup>27</sup> **Loess** : roche sédimentaire détritique meuble formée par l'accumulation de limon (grain intermédiaire entre le sable et l'argile, de taille comprise entre 2 et 50 $\mu$ m), issue de l'érosion éolienne dans les régions désertiques et périglaciaires.



## **4. Conclusion du chapitre III**

L'article III a permis de conclure que trois groupes d'éléments pouvaient être formés aux îles Kerguelen et de Crozet suivant leurs variations annuelles de flux journaliers : les terrigènes, les marins et les éléments recevant une contribution anthropique pendant l'hiver austral. L'étude des REE montrent que ces éléments proviennent également de sources terrigènes. Leurs profils forment deux ensembles homogènes aux Kerguelen et à Crozet respectivement, ce qui implique que la source terrigène pour chacune de ces deux localisations serait la même ou génèrerait le même profil tout au long de la période d'échantillonnage du dépôt. Néanmoins, ces profils sont significativement différents entre Crozet et Kerguelen, ce qui montre que cette source terrigène diffère pour les deux sites. Cette hypothèse est renforcée par l'étude des isotopes du plomb dans le dépôt. Le plomb a été identifié comme pouvant provenir majoritairement d'une source terrigène tout au long de l'année sauf en hiver, puisque ses facteurs d'enrichissements, du printemps à l'automne, y sont voisins de ceux des éléments identifiés comme crustaux uniquement. Pendant l'hiver austral, les facteurs d'enrichissement du plomb, nettement plus élevés, mettent en évidence une contribution anthropique de cet élément dans le dépôt. Les variations des facteurs d'enrichissement sont dues essentiellement aux variations des flux de dépôt du plomb, que ce soit aux Kerguelen ou à Crozet. En dehors de l'hiver où les facteurs d'enrichissement et les flux de plomb sont les plus élevés, la différence de signatures isotopiques dans les échantillons de dépôt non enrichis en plomb est très marquée entre Kerguelen et Crozet. Cette différence amène à la conclusion que le dépôt arrivant aux Kerguelen serait dominé majoritairement par les apports d'Amérique du sud, celui de Crozet par l'Afrique du sud. Les échantillons enrichis en plomb de Crozet ont une signature isotopique qui, statistiquement, ne diffère pas des échantillons non enrichis de ce site. La source de plomb serait donc la même pour cette île tout au long de l'année, incluant l'hiver austral. L'enrichissement en

plomb à Crozet pourrait donc être expliqué soit par une amplification des émissions anthropiques de l'Afrique du sud pendant l'hiver austral par rapport à leur bruit de fond le reste de l'année, soit par un transport plus efficace de cette contribution anthropique de l'Afrique vers Crozet, ou encore par une combinaison de ces deux phénomènes. Aux Kerguelen, les échantillons enrichis en plomb ont des signatures isotopiques en plomb qui diffèrent de celle des échantillons non enrichis. La signature « enrichie » des Kerguelen est semblable à celle des échantillons de Crozet, ce qui laisse supposer que, pendant l'hiver austral, le dépôt aux Kerguelen recevrait une contribution d'Afrique du sud marquée. Cette contribution semble être uniquement de nature anthropique puisque qu'aucune variation notable des profils des REE n'ont été observés pour les échantillons enrichis de Kerguelen.



## **Chapitre IV :**

# **Solubilité des métaux traces au dessus de l'Océan Austral Indien.**

## **1. Introduction du chapitre IV**

Jusqu'à présent, il a été observé que les poussières atmosphériques qui se déposent à la surface des océans de l'hémisphère nord sont peu solubles dans l'eau. La partie insoluble du dépôt sédimente à travers la colonne d'eau pour atteindre les fonds marins [Ridgwell, 2002]. La fraction soluble reste plus longtemps dans les eaux de surfaces océaniques et peut être disponible pour le phytoplancton. Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la biodisponibilité des métaux traces est couramment assimilée à la fraction soluble de ces métaux présents dans le dépôt (e. g. *Shi et al.* [2012]). Ce chapitre a pour but de déterminer les parts soluble et insoluble du dépôt de l'océan austral indien grâce à l'échantillonnage de pluies aux îles Kerguelen. Avant ce travail, aucune mesure directe de solubilité du dépôt atmosphérique n'avait encore jamais été réalisée en plein océan austral.

## **2. Article**

## **Article IV :**

### **Solubility of iron and other trace elements in rainwater collected on Kerguelen Islands (South Indian Ocean).**

Alexie Heimbürger, Rémi Losno and Sylvain Triquet

Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR CNRS 7583, Université Paris Est-Créteil,  
Université Paris Diderot, F-94010 Créteil Cedex, France

Article soumis le 3 Mars 2013 à BIGEOSCIENCES,  
accepté le 14 Mars 2013 pour une « open discussion »,  
actuellement en révisions.

DOI : 10.5194/bgd-10-6065-2013.

#### **Résumé en français :**

La fraction soluble des aérosols, qui se déposent sur l'océan lointain, est essentielle pour la croissance du phytoplancton. On suspecte qu'une grande partie de cette fraction dissoute est biodisponible pour l'écosystème marin et, par conséquent, joue un rôle primordial dans la production primaire, particulièrement dans les régions océaniques HNLC pour lesquelles la production primaire est limitée par l'apport de micronutriments. De nombreuses incertitudes existent sur la solubilité, encore mal comprise, des particules atmosphériques dans les cycles biogéochimiques globaux. Dans cette étude, nous présentons les solubilités de sept éléments (Al, Ce, Fe, La, Mn, Nd, Ti) dans des eaux de pluies collectées aux îles Kerguelen, situées au milieu de l'océan austral indien. Les valeurs de solubilités sont élevées, généralement supérieures à 70 % ; le

titane reste le moins soluble des éléments. Puisque l'océan austral indien est éloigné de ses sources de poussières atmosphériques, seuls les plus petits aérosols atteignent les îles Kerguelen après avoir subi plusieurs processus chimiques et plusieurs cycles nuageux pendant leur transport, résultant en un accroissement important de leur solubilité. Finalement, nous avons déduit un flux moyen de dépôt pour le fer soluble égal à  $27 \pm 6 \mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$  ( $\sim 0.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{j}^{-1}$ ) en prenant en compte une solubilité médiane du fer de  $82\% \pm 18\%$ .

### **Abstract :**

The soluble fraction of aerosols that is deposited on the open ocean is vital for phytoplankton growth. It is believed that a large proportion of this dissolved fraction is bioavailable for marine biota and thus plays an important role in primary production, especially in HNLC oceanic areas where this production is limited by micronutrient supply. There is still much uncertainty surrounding the solubility of atmospheric particles in global biogeochemical cycles and it is not well understood. In this study, we present the solubilities of seven elements (Al, Ce, Fe, La, Mn, Nd, Ti) in rainwater on Kerguelen Islands, in the middle of the Southern Indian Ocean. The solubilities exhibit high values, generally greater than 70%, and Ti remains the least soluble element. Because the Southern Indian Ocean is remote from its dust sources, only the fraction of smaller aerosols reaches Kerguelen Islands after undergoing several cloud and chemical processes during their transport resulting in a drastic increase in solubility. Finally, we deduced an average soluble iron deposition flux of  $27 \pm 6 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  ( $\sim 0.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) for the studied oceanic area, taking into account a median iron solubility of  $82\% \pm 18\%$ .

## **Introduction :**

The Southern Ocean is known to be the largest High-Nitrate Low-Chlorophyll (HNLC) oceanic area (*de Baar et al.* [1995]). Such zones are characterized by a lack of micronutrients and trace metals in surface waters limiting phytoplankton growth [*Martin*, 1990; *Boyd et al.*, 2000, 2007; *Blain et al.*, 2007]. In HNLC area, primary production is especially limited by iron supply [*Boyd et al.*, 2007] and could be co-limited by other transition metals, such as manganese [*Middag et al.*, 2011], copper [*Annett et al.*, 2008], cobalt [*Saito et al.*, 2002], zinc [*Morel et al.*, 1991] and nickel [*Price and Morel*, 1991]. Atmospheric deposition is recognized to play an essential role in biogeochemical cycles in remote ocean areas [*Duce and Tindale*, 1991; *Fung et al.*, 2000; *Jickells et al.*, 2005], even at extremely low levels [*Morel and Price*, 2003]: it brings new external trace metals into surface waters and thus vital bioavailable nutrients for marine biota. It is often assumed that the dissolved forms of metals in atmospheric deposition are bioavailable for phytoplankton, since bioavailability is difficult to measure directly (e. g. *Shi et al.* [2012]). Indeed, bioavailability depends on several factors, which have to be taken into account to determine it, such as the presence of other nutrients in euphotic surface waters, the residence time of deposited atmospheric particles in surface waters, the soluble fraction of trace metals in seawater, the leachable fraction of metals in seawater and the duration of the leaching [*Boyd*, 2002; *Boyd et al.*, 2010]. Even if phytoplankton only use a fraction of atmospheric soluble trace metals in its metabolism [*Visser et al.*, 2003], take the soluble fraction of metals as the bioavailable part of these metals for marine biota is the best proxy yet [*Shi et al.*, 2012]. The percentage which this dissolved fraction represents is referred to as “solubility”. Nevertheless, this word is not clearly defined. It depends of science field (e; g; oceanographic and atmospheric sciences) and usage context. It will be properly defined paragraph 3. Numerous studies have been carried out on iron solubility and its controlling factors. Soluble iron in soil represents 0.5% of the total iron [*Hand et al.*, 2004] while it ranges from 0.1%



to 90% in aerosols, rains and snows, sampled at different places and times (e.g., *Losno* [1989]; *Colin et al.* [1990]; *Zhuang et al.* [1992]; *Guieu et al.* [1997]; *Edwards and Sedwick* [2001]; *Kieber et al.* [2003]; *Chen and Siefert* [2004]; *Baker et al.* [2006]; *Buck et al.* [2010b]; *Theodosi et al.* [2010]; *Witt et al.* [2010]). Most of the solubility values for atmospheric samples are summarized in *Mahowald et al.* [2005] and *Fan et al.* [2006]. Variability of iron solubility in the atmosphere is controlled by interactions such as photochemical reactions, cloud processes and organic complexation (e.g., *Losno* [1989]; *Zhuang et al.* [1992]; *Kieber et al.* [2003]; *Hand et al.* [2004]; *Chen and Siefert* [2004]; *Desboeufs et al.* [2001], [2005]; *Paris et al.* [2011]), as well as mineralogy of dust sources [*Journet et al.*, 2008] and the element's enrichment factor relative to its natural crustal abundance. *Baker and Jickells* [2006] also suggested that dust iron solubility may instead be controlled by particle size but this hypothesis was contradicted in *Buck et al.* [2010a] and *Paris et al.* [2010]. All of these factors combined together can explain the wide range of iron solubility values found in the literature. But, it has to be noted here that part of this range is also due to different experimental protocols used by different researchers for investigating the solubility, which hinder our understanding of the factors controlling solubility (e. g. *Baker and Croot* [2010]; *Witt et al.* [2010]; *Shi et al.* [2012] ; *Buck and Paytan* [2012] ; *Morton et al.* [2013]). For example, artefacts on solubility determined from aerosol samples can be caused by extraction solutions used to extract soluble fraction of trace metals from samples, their pH or the contact time between these solutions and samples. Filtrations of rain samples during, just after the sampling or later (back to the laboratory) could also lead to such artefacts as well as porosity of filters used for filtrations. Other studies have observed that the soluble part of other trace elements is highly variable and heterogeneous too. For example, reported solubility ranges from 0.1% to 90% for aluminium and from 10% to 100% for manganese (e.g., *Jickells et al.* [1992]; *Colin et al.* [1990]; *Losno et al.* [1993]; *Lim et al.* [1994]; *Guieu et al.* [1997]; *Desboeufs et al.* [2005]; *Baker et al.* [2006]; *Buck et*

*al.* [2010b]; *Hsu et al.* [2010]; *Theodosi et al.* [2010]; *Witt et al.* [2010]).

Compared to the North Hemisphere, atmospheric supply of micronutrients is believed to be small over the Southern Ocean [*Fung et al.*, 2000; *Prospero et al.*, 2002; *Jickells et al.*, 2005; *Mahowald et al.*, 2005] due to its remote distance from dust sources. In a previous paper, *Heimbürger et al.* [2012a] demonstrated that atmospheric inputs have to be re-evaluated in the Indian part of the Southern Ocean: the authors found that direct measured dust flux is 20 times higher than the previous estimation calculated by *Wagener et al.* [2008]. Therefore, it is highly probable that variation of atmospheric deposition in such an area may strongly influence marine biology and thus carbon sequestration since the Southern Ocean is depicted as the largest potential sink of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the global ocean [*Sarmiento et al.*, 1998; *Caldeira and Duffy*, 2000; *Schlitzer*, 2000]. In this paper, we present measurements of soluble and insoluble composition for crustal elements, including iron, in rainwater samples collected on Kerguelen Islands in the Southern Indian Ocean. To our knowledge up to now such measurements have never been taken over this oceanic region.

## **Materials and methods**

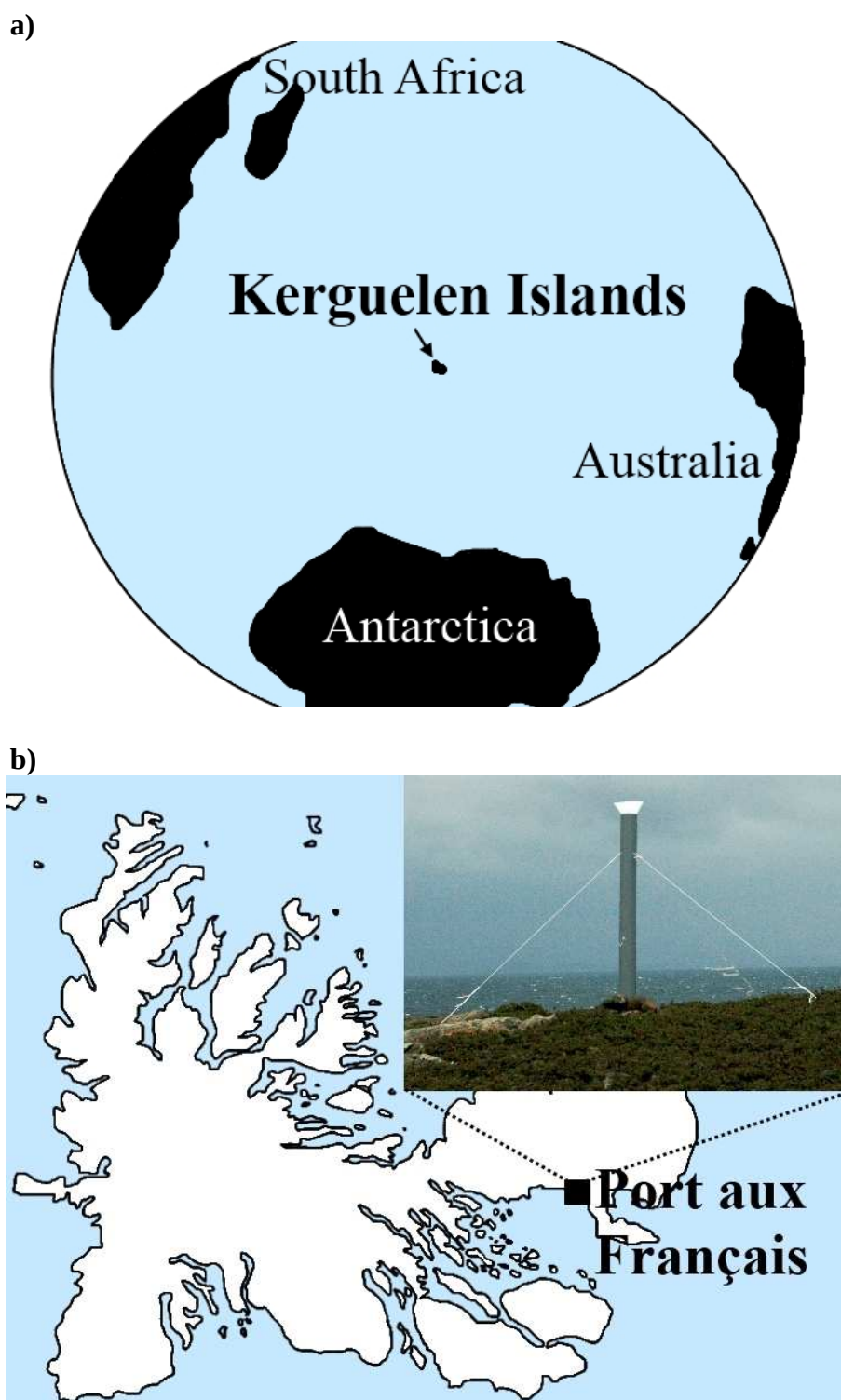
### **2.1 Sampling site**

The studied area was located on Kerguelen Archipelago (48°35'S - 49°54'S; 68°43'E – 70°35'E), in the Southern Indian Ocean, approximately 3800 km south-east of South Africa and 2000 km from the Antarctic coast (Fig 1a). Rain sampling was carried out during four summer campaigns, one under the program KEFREN (“Kerguelen : Erosion and Fallout of tRace Elements and Nitrogen”) and three under the FLATOCOA one (“Flux Atmosphérique d'Origine Continentale de l'Océan Austral”). Both programs were supported by IPEV (“Institut polaire française Paul Emile Victor”).

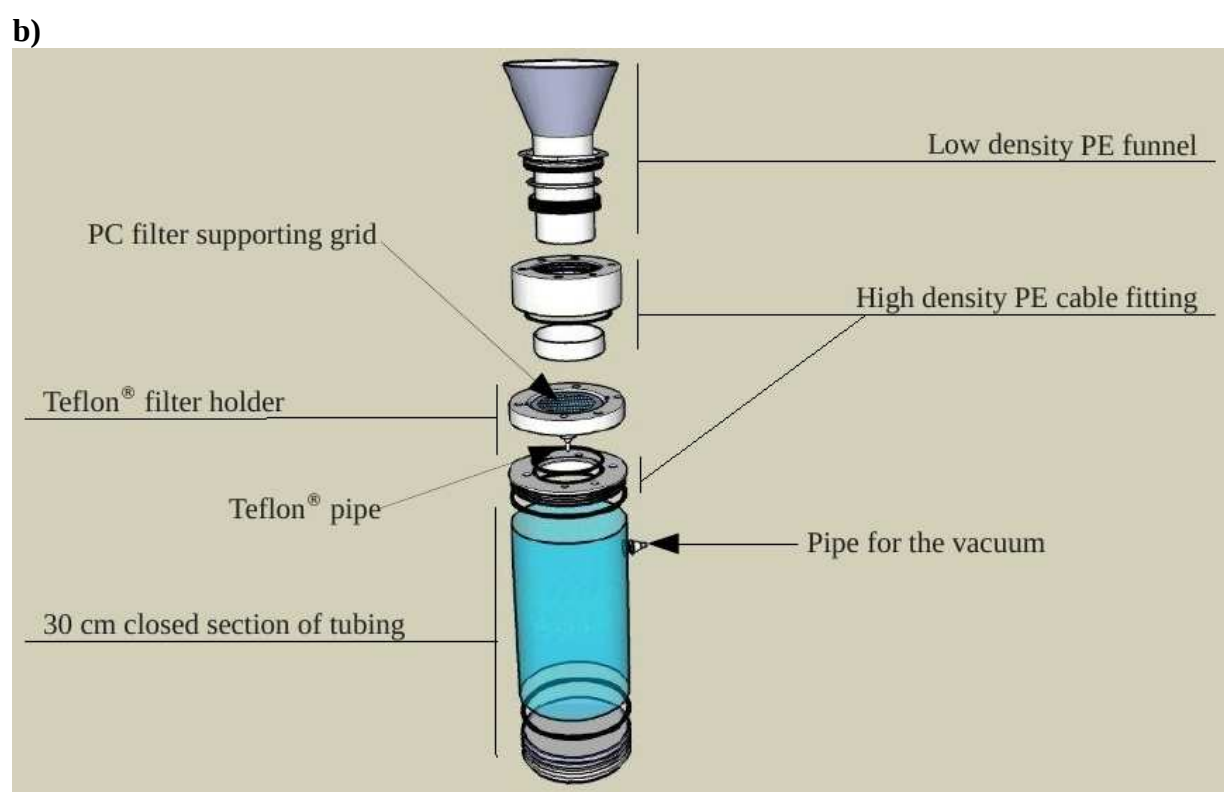
A total of 14 single rain events were collected; they are divided as follows: i) two rains were collected from 30 January to 13 February 2005 (named P1/2\_05 and P5\_05), ii) three rains from 3 to 11 December 2008 (P3\_08, P5\_08, P6\_08), iii) four rains from 5 December 2009 to 4 January 2010 (P2\_09, P3\_09, P6\_09, P7\_09) and iv) five rains from 24 November to 11 December 2010 (from P1\_10 to P5\_10). The sampling site (49°21'10.3" S, 70°12'58.3" E) was installed near the chapel *Notre Dame des Vents*, north-west of the only permanently-occupied base of the archipelago *Port-aux-Français* (PAF) (Fig. 1b).

## **2.2 Materials**

Rains were sampled using a collector placed on top of a 100 mm diameter and 2 m high vertically erected PVC pipe (Fig. 2a). This collector is made from a 24 cm diameter low density polyethylene (PE) funnel attached to an on-line filtration device (Fig. 2b). The filtration device is composed of several parts: a machined high density PE cable fitting holds the bottom end of the funnel and supports a Teflon<sup>®</sup> filter holder equipped with a clipped Nuclepore<sup>®</sup> polycarbonate membrane (PC) filter (porosity : 0.2 µm, diameter : 47 mm) on a PC supporting grid. The filter holder is placed on the top of a 30 cm high closed section of tubing that is fitted to a 500 mL polypropylene (PP) bottle. A small Teflon<sup>®</sup> pipe lets filtered water flow freely into the bottle. The insoluble fraction of rainwater remains on the surface of the PC filter while the soluble fraction flows by gravity into the PP bottle (Nalgene<sup>®</sup>). The only pieces of equipment that touch the rainwater are the funnel, the Teflon<sup>®</sup> filter holder, the PC filters, the PC filter supporting grid and the PP bottles (Fig. 2b).



**Figure A4-1:** (a) Kerguelen Islands in the Southern Indian Ocean. (b) Port-aux-Français on Kerguelen Islands plus picture of rainwater sampling device on PAF.



**Figure A4-2:** (a) Rainwater sampling device on the top of its PVC tube, (b) drawing of the sampling device, the sampling funnel is cut here.

All the sampling materials were thoroughly washed in the laboratory before the campaign. The 500 mL PP bottles and Teflon<sup>®</sup> parts underwent the same washing protocol as described in Heimbürger et al. (2012a) for total deposition devices. All of the other materials were: *i*) washed using ordinary dish detergent in an ISO 8 controlled laboratory room, *ii*) soaked from two days to one week in a bath of 2% Decon<sup>®</sup> detergent diluted with reverse-osmosed water (purified water) and *iii*) soaked from two to three weeks in 2% v/v Normapur<sup>®</sup> analytic grade hydrochloric acid. Extensive rinsing was performed between each step with reverse-osmosed water. Materials were then transferred to an ISO 5 clean room and: *iv*) rinsed in Elga<sup>TM</sup> Purelab ultra<sup>®</sup> pure water and *v*) soaked in a high purity hydrochloric acid solution (2% Merk<sup>TM</sup> Suprapur<sup>®</sup>), except for the funnels, which were too large for our soaking baths. In an ISO 1 laminar flow bench, these materials were finally: *vi*) rinsed once (three times for the funnels) with 2% high purity hydrochloric acid solution, *vii*) five times with ultra pure water and *viii*) left until dry (two to four hours). Once all the materials had been washed and dried, the funnels were mounted on their high density PE cable fittings under the ISO 1 laminar flow bench and the last three steps of the washing protocol were repeated. They were then individually placed in bags that had been washed in the same way as the materials, and were stored until being used only once in the field. The Nuclepore<sup>®</sup> PC filters (0.2 µm porosity, diameter : 47 mm) were *i*) washed in a bath of 2 % v/v Romil-UpA<sup>TM</sup> HCl for almost 2 h under the ISO 1 laminar flow bench, then *ii*) rinsed with ultra pure water, *iii*) clipped with special rings (FilClip<sup>®</sup>), previously washed by the protocol for materials described above, and *iv*) stored individually in washed polystyrene Petri dishes until use.

### **2.3 Rain sampling**

A clean hood (AirC2, ISO 2 quality), which provided an ultra-clean work zone, was installed inside a dedicated clean area (ISO 6-ISO 7 quality) in the PAF scientific building (see Heimbürger et al.

[2012a] for more details). It allowed us to prepare rain devices before sampling: *i*) a clipped filter was placed in the Teflon<sup>®</sup> filter holder, *ii*) a 500 mL PP bottle without its cork was introduced into the 30 cm high closed tubing (the cork was stored in a clean box intended for this purpose) and *iii*) a funnel with its cable fitting + Teflon<sup>®</sup> filter holder were screwed on to the top of the closed tubing. The plastic bag protecting the funnel's aperture had to be kept in place; a crack was made at the level of the cable fitting.

The sampling started at the beginning of a rain event. A prepared rain device was placed on the top of the PVC pipe; the plastic bag protecting the funnel was removed and conserved. Once the rain event had finished, the funnel was covered by its plastic bag and the device was brought into the clean hood in the scientific building. A vacuum was applied to the section of tubing to help the last rain drops to pass through the filter. The funnel was then removed and no longer used (a new one was used for each sampling). The clipped filter was stored in a clean Petri dish and the 500 mL bottle was weighed. Finally and less than half an hour after the collection of the sample, part of the soluble fraction of rain was stored in a 60 mL Teflon<sup>®</sup> bottle. Teflon<sup>®</sup> bottles have undergone the same washing protocol as the 500 mL bottles. They contained enough *Romil-UpA<sup>TM</sup>* HNO<sub>3</sub> to give a 1% concentration of acid when filled with the collected rain ; the acid solution was used to prevent adsorption of trace metals into the Teflon<sup>®</sup> bottle walls during the storage of samples (between six months and two years) before trace metal analyses back in the laboratory. During the 2008 campaign, the pH of samples was immediately measured after sampling: it is equal to  $5.4 \pm 0.2$  (mean  $\pm \sigma$ ,  $\sigma$  = standard deviation) for all the samples. The Teflon<sup>®</sup> filter holder was then rinsed once with 2% *Merk<sup>TM</sup> Suprapur<sup>®</sup>* hydrochloric acid solution, five times with ultra pure water and allowed to dry in the clean hood before being used for the next sampling. Four laboratory blanks and eight field blanks were performed by simulating a rain event with *Elga<sup>TM</sup> Purelab ultra<sup>®</sup>* pure water in an ISO 5 clean room and in the field respectively.

## **2.4 Sample preparation and analyses**

Back in the laboratory and just before analyses, the soluble fractions of rains (stored in 60 mL 1% HNO<sub>3</sub> acidified Teflon<sup>®</sup> bottles) were transferred into PE sampling vials that had been thoroughly washed (see *Heimbürger et al.* [2012a] for details of the washing protocol). The contents of vials were analysed using High Resolution – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (HR-ICP-MS, *Thermo Fisher Scientific*<sup>™</sup> Element 2), which was installed in an ISO 5 clean room and calibrated by diluted acidified multi-element external standards. The sample introduction system was protected by an ISO 1 box.

The contours of the clipped filters, which contained the insoluble fractions of rains, were cut using a new clean stainless steel scalpel blade. The filters of rain samples, laboratory blanks and field blanks were then digested using 4 mL of a HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O / HF solution (proportion: 3 / 1 / 0.5 of pure *Romil-UpA*<sup>™</sup> HNO<sub>3</sub> / ultra pure water / *Merk*<sup>™</sup> *Ultrapur*<sup>®</sup> HF) during 14 h in an air oven at 130°C in closed Savillex<sup>™</sup> PFA digestion vessels. Vessels had undergone the same washing protocol as described in *Heimbürger et al.* (2012a) followed by a trial digestion. These vessels were then rinsed and filled with 2% *Romil-UpA*<sup>™</sup> HCl until being used. At the end of digestion, the HF was completely evaporated on a heater plate. 5 mL of 1% *Romil-UpA*<sup>™</sup> HNO<sub>3</sub> plus 0.5 mL of *Romil-UpA*<sup>™</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were then added and left on the plate for 30 minutes. Finally, the content of each vessel was transferred into a 60 mL PP bottle (same washing protocol as for the bottles containing rain samples) with the 1% *Romil-UpA*<sup>™</sup> HNO<sub>3</sub> solution used to rinse the vessel walls. These samples were then analyzed by HR-ICP-MS as well. Seven blank Nuclepore<sup>®</sup> PC filters underwent the digestion protocol in order to estimate possible contamination from the filters and the digestion experiments. 6 mg of BE-N (from SARM laboratory, France) and 8.6 mg of SDC-1 (from USGS , USA) geostandards, crushed prior to use, also underwent this protocol in order to estimate the yield and accuracy of our digestion method.



Analytical blanks (n = 7) were carried out using 1% v/v *Romil-UpA<sup>TM</sup>* HNO<sub>3</sub> in order to determine the analytical detection limits (DL) of the HR-ICP-MS method. The accuracy (expressed as recovery rate: RR% = mean of measured standard concentrations / certified or published values) and reproducibility (expressed as relative standard deviation: RSD% =  $\sigma$  / mean) of measurements were checked using the certified reference material (CRM) SLRS-5 [Heimburger *et al.*, 2012b] commonly used to control trace metals analysis. This CRM was diluted ten times using 1% v/v *Romil-UpA<sup>TM</sup>* ultra-pure nitric acid in ultra-pure water in order to find more similar concentrations between the SLRS-5 and the ones found in samples, allowing calculation of significant RR% and RSD% [Feinberg, 2009]. Table 1 presents DL, RSD% and RR% for a set of analysed elements, for which results on solubility were validated (see section 3.1) and so discussed afterwards. All the measured concentrations including blanks were above DL: they are three times higher than DL in samples, except for Nd for the soluble fraction. Reproducibility of SLRS-5 measurements is under or equal to 10% for all the elements; accuracy is between 94% and 109%. Measured concentrations in BE-N and SDC-1 geostandards are fairly consistent with the certified ones: RR% are generally equal to 100%  $\pm$  30% .

**Table A4-1:** Detection limits, accuracy and reproducibility of SLRS-5 measurements, estimated recovery rate of BE-N and SDC-1.

Element	m/z (res.)	DL (ng/L)	SLRS-5 measured values $\pm$ $\sigma$ ( $\mu$ g/L)	SLRS-5 RSD%	SLRS-5 RR%	BE-N RR %	SDC-1 RR %
Al	27 (m)	26.4	51 $\pm$ 3	6%	102%	112%	74%
Ce	140 (l)	0.036	0.257 $\pm$ 0.014	5%	109%	121%	
Fe	56 (m)	5.2	93.0 $\pm$ 4.6	5%	102%	129%	105%
La	139 (l)	0.039	0.199 $\pm$ 0.011	5%	101%	111%	
Mn	55 (m)	0.62	4.50 $\pm$ 0.20	5%	104%	143%	111%
Nd	146 (l)	0.11	1.183 $\pm$ 0.008	4%	99%	112%	
Ti	47 (m)	1.7	2.14 $\pm$ 0.22	10%	94%	151%	109%

m/z = mass of the considered isotope; res.= resolution, m = medium resolution ( $\approx$  4,000), l = low resolution ( $\approx$  300); DL = detection limit; RSD% = reproducibility, RR% = recovery rate.

## Results and discussion :

### 3.1 Solubility uncertainties

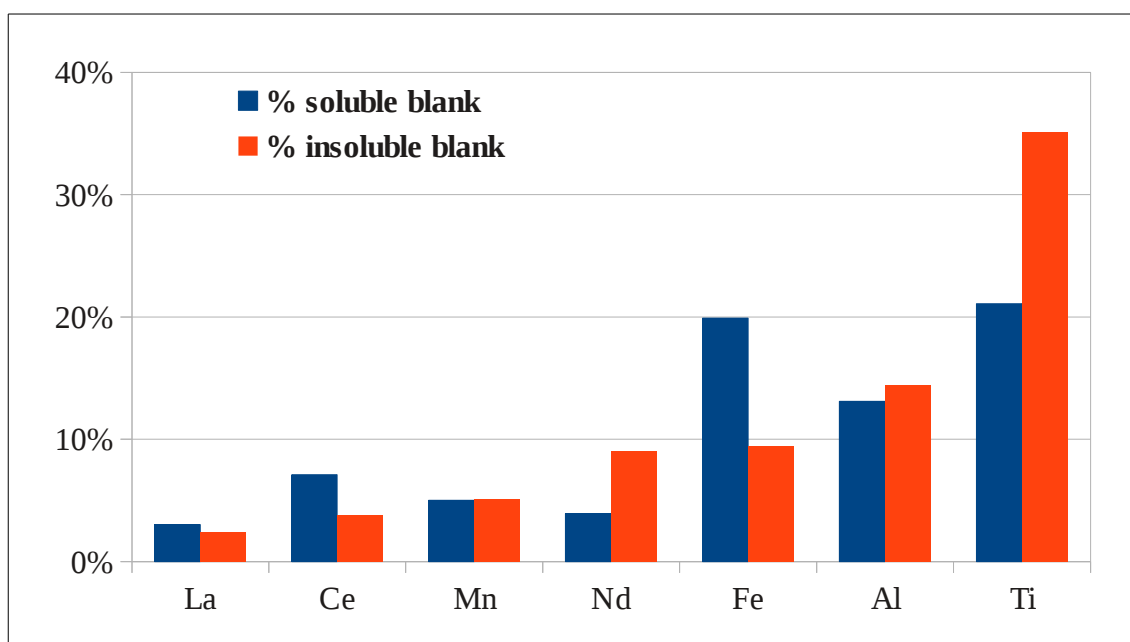
The solubility in rainwater is expressed as follows:

$$S_x \% = \frac{[X]_{soluble}}{[X]_{total}} \quad (1)$$

where  $S_x \%$  is the solubility of an element X,  $[X]_{soluble}$  is the soluble concentration of X,  $[X]_{insoluble}$  is the insoluble concentration of X and  $[X]_{total}$  is the sum of  $[X]_{soluble}$  and  $[X]_{insoluble}$ . The soluble fraction is defined here as the amount of metals in rainwater which passes through the 0,2  $\mu\text{m}$  PC membrane filter. The insoluble one is defined as the amount which stay on the PC filter. If we assume that rainwater is aerosol particles trapped in water drops, solubility is then defined as the fraction of metals that is dissolved from aerosols in rainwater (i. e. the metal content in the filtrate divided by the total metal content of aerosols in rain) [Baker and Croot, 2010]. To determine  $[X]_{soluble}$  and  $[X]_{insoluble}$ , we took into account the contamination observed in the different blanks performed (laboratory blanks, field blanks, blank filters; see Sect. 2.) for both soluble and insoluble fractions respectively. This contamination is caused by elements remaining in sampling devices, including filters and the walls of equipment in contact with samples. For a given element X, we computed its quantities ( $Q_i$ ) in each blank by multiplying measured blank concentrations by blank volumes. For the elements presented in this paper, these quantities are found to be similar for both laboratory and field blanks; the quantities in filter blanks are also equivalent to the ones in laboratory and field insoluble blanks. Therefore, all the blanks were pooled together for both fractions respectively in order to extract a global blank defined as the median quantity of all the blank quantities. Figure 3 represents ratios of this median quantity in blanks relative to the one in rainwater, for all the analysed elements in the soluble and insoluble fractions respectively. Expressed as a percentage, these ratios are under 10 % for Ce, La, Mn and Nd for both fractions,

under 20% for Al and Fe for both fractions, and reach 35% for Ti for the insoluble fraction only.

It has to be noted here that others elements (Co, Cr, Cu, Ni, V, Pb, Zn) were also analysed in rainwater but their ratio values (median quantity in blanks relative to the one in rainwater) were higher than 40 % for the both soluble and insoluble fractions, and even equal to 100 % for Ni and Cu. Thanks to all the blanks we performed, this contamination was identified as coming from PC filters. Although careful washing of these filters, filter blank exhibit high quantities of Co, Cu, Cr, Ni, V, Pb and Zn compared to the median quantities found in rain samples for these elements. It leads to a contamination of the soluble fraction of laboratory and field blanks, for which no other significant contamination were observed.



**Figure A4-3:** Ratio, expressed in percentage, of the median quantities in blanks (all the blanks pooled together) relative to both median soluble (blue) and median insoluble (red) quantities in rainwater samples for all the measured elements.

For the validated elements (Al, Ce, Fe, La, Mn, Nd, Ti), the median quantity in blanks was subtracted from the ones found in rain samples for each element.  $[X]_{\text{soluble}}$  and  $[X]_{\text{insoluble}}$  are consequently given by the following formulas:

$$[X]_{soluble} = \frac{[X]_{analytical} V_{rain} - median(Q_i)}{V_{rain}} \quad (2)$$

$$[X]_{insoluble} = \frac{[X]_{analytical} V_{insoluble} - median(Q_i)}{V_{rain}} \quad (3)$$

where  $[X]_{analytical}$  represents measured concentrations,  $V_{rain}$  the volumes of collected rainwater, and  $V_{insoluble}$  the dilution volumes of the digested insoluble fraction. Uncertainties associated with  $[X]_{analytical}$  ( $\sigma([X]_{analytical})$ ) are computed using standard deviations and the mathematical approach of exact differential [Feinberg, 2009]. Because the quantities of all the blanks are not normally distributed, we used robust statistics for a better estimation of the blank distribution range [Feinberg 2009].

$$\sigma([X]_{analytical}) = \sqrt{DL^2 + ([X]_{analytical} RSD\%)^2 + ([X]_{analytical} (1 - RR\%))^2} \quad (4)$$

where  $(1 - RR\%)$  is the accuracy error from SLRS-5 measurements. Standard deviations of  $[X]_{soluble}$  and  $[X]_{insoluble}$  are then computed as follows:

$$\sigma([X]_{soluble}) = \frac{\sqrt{(\sigma[X]_{analytical} V_{rain})^2 + (1.483 MAD)^2}}{V_{rain}} \quad (5)$$

$$\sigma([X]_{insoluble}) = \frac{\sqrt{(\sigma[X]_{analytical} V_{insoluble})^2 + (1.483 MAD)^2}}{V_{rain}} \quad (6)$$

with median absolute deviation  $MAD = median(|Q_i - median(Q_i)|)$  representing the dispersion of blank distribution. Finally, solubility uncertainties are given by the Eq. (7):

$$\Delta S_X \% = k S_X \% \frac{[X]_{insoluble}}{[X]_{soluble}} \sqrt{\frac{\left(\frac{\sigma[X]_{soluble}}{[X]_{soluble}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma[X]_{insoluble}}{[X]_{insoluble}}\right)^2}{1 + \frac{[X]_{insoluble}}{[X]_{soluble}}}} \quad (7)$$

with the coverage factor of  $k = 2$  [Feinberg, 2009], which allows us to obtain an expanded uncertainty representing a confidence level of 95%, i.e. this expanded uncertainty includes 95% of

possible solubility values.

### 3.2. Local contamination issues

Rain samples may be contaminated by local soil emission due to human activities on PAF occurring not far enough from the sampling site: soil portions are occasionally moved for track maintenance generating local emission spots. *Heimbürger et al.* [2012a] demonstrated that Ti/Al ratio is a suitable tracer for such contamination: the authors reported that these ratios are equal to  $0.15 \pm 0.05$  (mean  $\pm \sigma$ ) and  $0.04 \pm 0.01$  in soil and atmospheric deposition samples respectively. Consequently, the  $[Ti]_{total}/[Al]_{total}$  ratio was computed for each rain sample (Fig. 4). Uncertainty on this ratio was computed by the following formula:

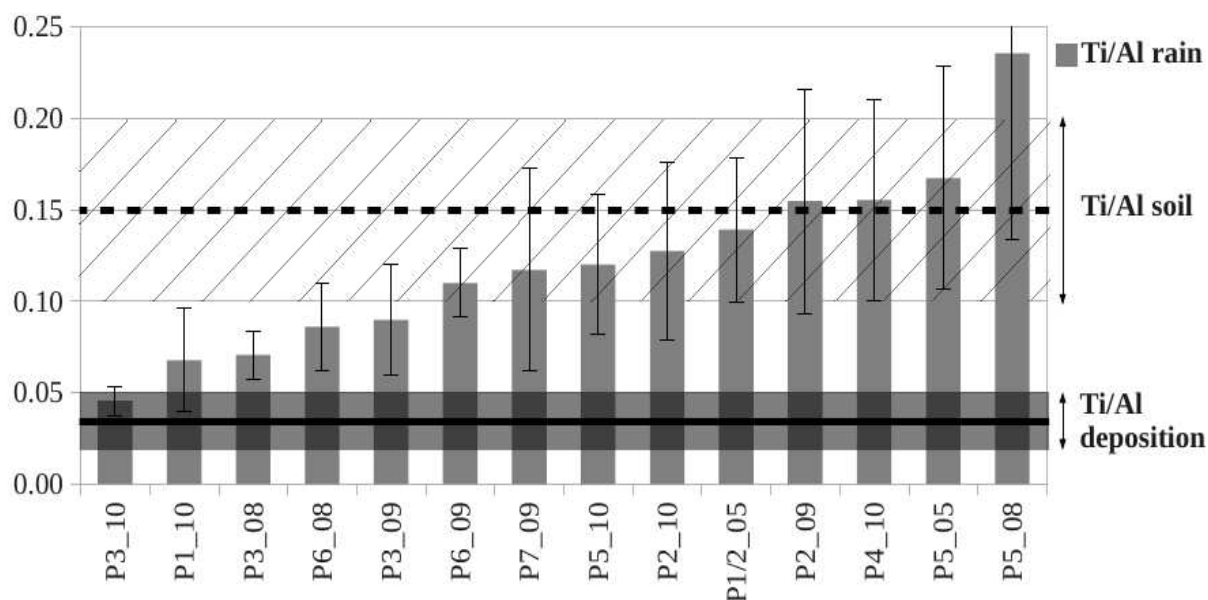
$$\sigma\left(\frac{[Ti]_{total}}{[Al]_{total}}\right) = (Ti/Al) \sqrt{\left(\frac{\sigma[Ti]_{total}}{[Ti]_{total}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma[Al]_{total}}{[Al]_{total}}\right)^2} \quad (8)$$

with

$$\sigma([X]_{total}) = \sqrt{\sigma[X]_{insoluble}^2 + \sigma[X]_{soluble}^2} \quad (9)$$

Rains from P6\_09 to P5\_08 on Fig. 4 present Ti/Al ratios consistent with the one found in Kerguelen's soil, which is not compatible with pure long range transported particles and so they were not discussed afterwards. Rain P3\_10 exhibits a Ti/Al ratio incompatible with local soil contamination and in the range found in deposition samples (*Heimbürger et al.*, 2012a). Four rains (P1\_10, P3\_08, P6\_08, P3\_09) have a Ti/Al ratio between the ones in soils and deposition. If we take into account uncertainty calculated with the Eq. 8 and Eq. 9, a local soil contamination can be excluded for P1\_10 and P3\_08 but not for P6\_08 and P3\_09. Therefore only three rains (P3\_10, P1\_10 and P3\_08) are certainly free of local soil contamination and will be discussed afterwards.

To complete the validation of the three remaining rains, we used gdas re-analyzed archives [Draxler and Rolph, 2012; Rolph, 2012] to compute wind roses during their respective sampling times. P3\_08 was collected from 8:30 to 11:55 the 7<sup>th</sup> December 2008; P1\_10 from the 24<sup>th</sup> (19:00) to the 25<sup>th</sup> (9:00) November 2010; P3\_10 between 15:50 and 22:30 the 30<sup>th</sup> November 2010. For these three rains, wind roses show that wind came from south-west directions for P3\_08 and north-west directions for P1\_10 and P3\_10, excluding direct contamination from PAF. Only these three not contaminated samples will be further discussed.



**Figure A4-4:** Ti/Al ratios in rainwater samples (grey histogram), in soil samples (dotted black line + hatched rectangle for uncertainties; Heimburger et al., 2012a) and in deposition samples (black line + grey rectangle for uncertainties; Heimburger et al., 2012a). Ti/Al in P3\_10, P1\_10 and P3\_08 are equal to Ti/Al in deposition samples.

### 3.3. Rain event fluxes

Deposition fluxes generated by single rain events were computed by dividing the quantities found in each validated rain sample by the surface of the funnel aperture (0.045 m<sup>2</sup>). In Heimburger et al.

[2013], the authors found that atmospheric total deposition fluxes, averaged over 2009-2010, are equal to  $53 \pm 2 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  and  $33 \pm 1 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for Al and Fe respectively for the oceanic area of Kerguelen and Crozet Islands. Here, we found averaged rain fluxes (wet fluxes) equal to (mean  $\pm \sigma$ )  $32 \pm 20 \mu\text{g m}^{-2}$  per events for Al and  $17 \pm 12 \mu\text{g m}^{-2}$  per events for Fe (Table 2). Because wet total deposition flux represents more than 90 % of total deposition flux on Kerguelen Islands [Heimburger *et al.*, 2012a), we can supposed that wet fluxes calculated from rain samples can be assimilated to total (dry + wet) fluxes. Taking into account meteorological data that we recorded 8 km from PAF, rain events occurred from once a day to every two days, and so with a frequency of 0.5 to 1 per day. Applying this frequency on deposition flux from Heimburger *et al.* [2013], the averaged deposition flux on Kerguelen Islands is from 51 to  $110 \mu\text{g m}^{-2}$  per event for Al and from 32 to  $68 \mu\text{g m}^{-2}$  per event for Fe, which is consistent with our flux values found in rainwater. We can then conclude that the rains studied in this paper are not unusual events and can be taken as average Kerguelen's rain events.

**Table A4-2:** Rain event fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2}$ )  $\pm$  uncertainties

Element	P1_10	P3_10	P3_08
Al	$12 \pm 3$	$51 \pm 7$	$31 \pm 5$
Ce	$0.024 \pm 0.005$	$0.11 \pm 0.02$	$0.048 \pm 0.010$
Fe	$8.4 \pm 3.4$	$30 \pm 4$	$13 \pm 3$
La	$0.010 \pm 0.001$	$0.041 \pm 0.004$	$0.025 \pm 0.003$
Mn	$0.82 \pm 0.11$	$1.3 \pm 0.2$	$0.34 \pm 0.06$
Nd	$0.0069 \pm 0.0015$	$0.043 \pm 0.004$	$0.017 \pm 0.002$
Ti	$0.81 \pm 0.65$	$2.3 \pm 0.8$	$2.2 \pm 0.8$

Uncertainties are computed by propagating standard deviations of Eq. 5 and Eq. 6.

### 3.4. Solubility

Before this study, no observed solubility values in rainwater were available for the HNLC oceanic area of Kerguelen Islands; our solubility values presented in this section can thus help to better quantify and model the part of atmospheric iron, which can be bioavailable for phytoplankton in the Southern Indian Ocean. Solubilities in rains are reported in Table 3: they are higher than 70% for all the elements (Al, Ce, Fe, La, Mn, Nd, Ti) for the three not contaminated rain, except for Ti ( $33\% \pm 44\%$ ) and Fe ( $57\% \pm 17\%$ ) in P1\_10. The rare earth elements (La, Ce and Nd) also exhibit high solubility values ranging from 79% to 96%. In contrast, solubilities measured for the rejected rain samples show much lower values, for example with a median of 17% for Ti. High solubilities were already observed for some of these elements in the literature. *Siefert et al.* [1999] wrote that "labile Fe" solubility in the fine dust fraction is more than 80% in aerosols collected on-board, while *Edwards and Sedwick* [2001] reported a Fe solubility ranging from 9% to 89% in snow samples collected in Antarctica and *Baker and Croot* [2010] modelled a Fe solubility between 0.2% and 100% over the Southern Indian Ocean. *Witt et al.* [2010] found that Al solubility can reach  $91\% \pm 66\%$  when the soluble fraction of aerosols collected in the North Indian Ocean was extracted with a pH 1 solution. Mn solubility can reach more than 90% in oceanic areas [*Baker et al.*, 2006] and is known to be highly variable [*Losno*, 1989; *Desboeufs et al.*, 2005; *Buck et al.*, 2010b]. Nonetheless, Ti solubility generally exhibits a lower value ( $<15\%$ ) [*Buck et al.*, 2010b; *Hsu et al.*, 2010] than the ones found on Kerguelen Islands (median =  $76\% \pm 13\%$ ) although Ti remains the least soluble element in our samples. We did not find any previously published solubility values for La, Ce or Nd. High solubility of Ti inform us that dissolution processes in the atmosphere are very efficient and probably destroyed all the solid phases forming original aerosols.

Several studies demonstrate that aerosol solubility increases during particle transport, especially due to cloud processes [*Zhuang et al.*, 1992; *Gieray et al.*, 1997; *Desboeufs et al.*, 2001]. It is believed



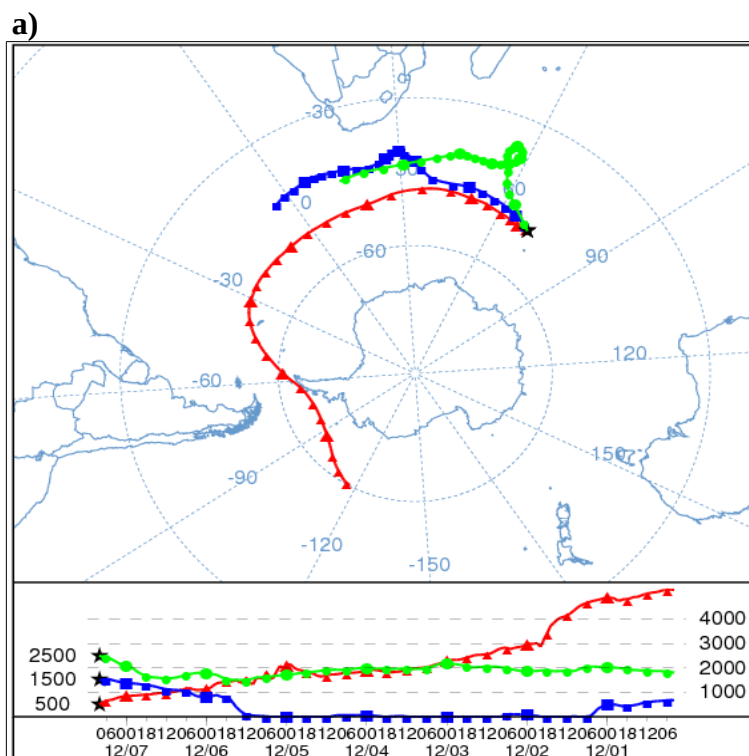
that during their transport in the atmosphere aerosols typically undergo around 10 condensation/evaporation cloud cycles [Pruppacher and Jaenicke, 1995]. In clouds, trace gases, such as HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>, are present and modify the pH of cloud droplets, which can lead to an increase the soluble fraction of mineral particles. Organic molecules can also increase solubility, e.g. oxalate complexation promoting iron solubility [Paris et al., 2011], as well as photochemistry processes, as reviewed in Shi et al. [2012]. Moreover, the average size of mineral aerosols decreases with distance from dust sources, as a result of higher deposition rates for larger particles [Duce et al., 1991]. When mineral aerosol size becomes smaller, a greater proportion of their volume is exposed to surface processes [Baker and Jickells, 2006] and is therefore available for dissolution. Ito [2012] supports the hypothesis that smaller dust particles yield increased iron solubility relative to larger particles as a result of acid mobilization in smaller particles. In consequence, the smaller the aerosols are and the further they are from their source area, the more soluble they are [Baker and Jickells, 2006]. Taking into account both of these hypotheses, we can explain the high solubilities observed on Kerguelen Islands by long range transport from dust sources, which have been identified as South America, South Africa and/or Australia [Prospero et al., 2002; Mahowald et al., 2007; Bhattachan et al., 2012]. Indeed, Wagener et al. [2008] and Heimbürger et al. [2012a] noted that particles observed on Kerguelen Islands at sea or ground level exhibit 2 µm median diameters, suggesting that only the fine dust fraction, which is more soluble than the larger dust fraction, reaches Kerguelen Islands. In addition, air mass back trajectories computed from a Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated trajectory from the NOAA Air Resource Laboratory (HYSPLIT) model [Draxler and Rolph, 2012; Rolph, 2012] with re-analysed archived meteorological data (gdas) show that air masses travelled for at least five days over the ocean before arriving at our sampling location during the three rain collection period (Fig. 5). These air masses did not pass over continents and so did not gain new less soluble continental aerosols. In

consequence, continental aerosols coming to Kerguelen Islands underwent several cloud processes during their long range transport in the atmosphere and over the ocean, which probably dramatically increased their solubilities.

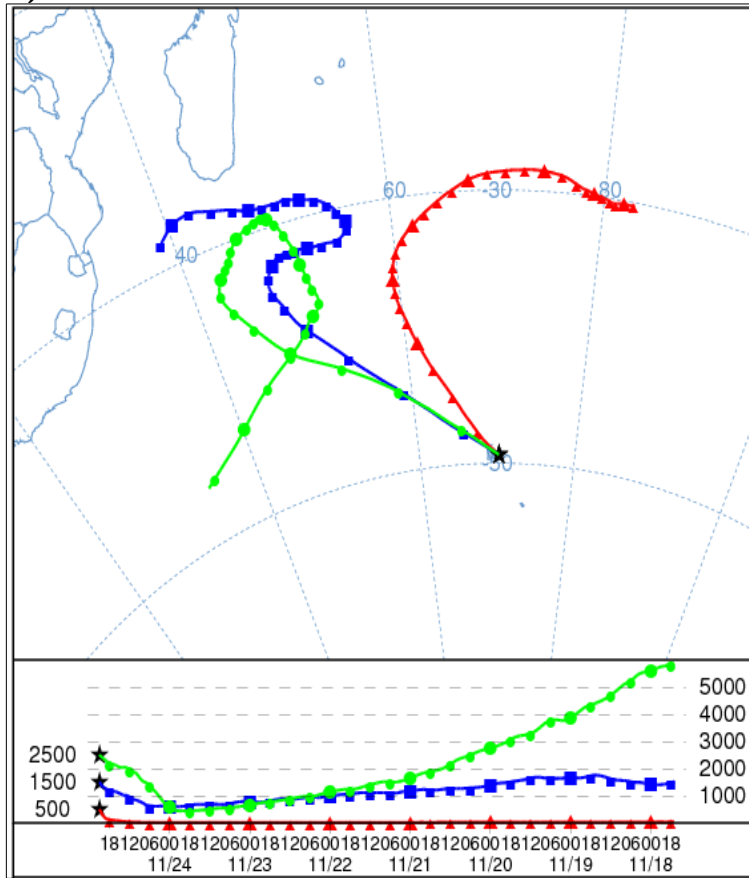
**Table A4-3:** Solubility (%) in rainwater.

Element	P1_10	P3_10	P3_08	Median $\pm \sigma$
Al	70% $\pm$ 8%	96% $\pm$ 1%	92% $\pm$ 2%	92% $\pm$ 14%
Ce	84% $\pm$ 3%	96% $\pm$ 1%	94% $\pm$ 1%	94% $\pm$ 7%
Fe	57% $\pm$ 17%	91% $\pm$ 2%	82% $\pm$ 5%	82% $\pm$ 18%
La	83% $\pm$ 2%	96% $\pm$ 1%	95% $\pm$ 1%	95% $\pm$ 7%
Mn	89% $\pm$ 3%	94% $\pm$ 2%	88% $\pm$ 4%	89% $\pm$ 3%
Nd	79% $\pm$ 4%	96% $\pm$ 1%	95% $\pm$ 1%	95% $\pm$ 10%
Ti	33% $\pm$ 44%	79% $\pm$ 13%	76% $\pm$ 14%	76% $\pm$ 26%

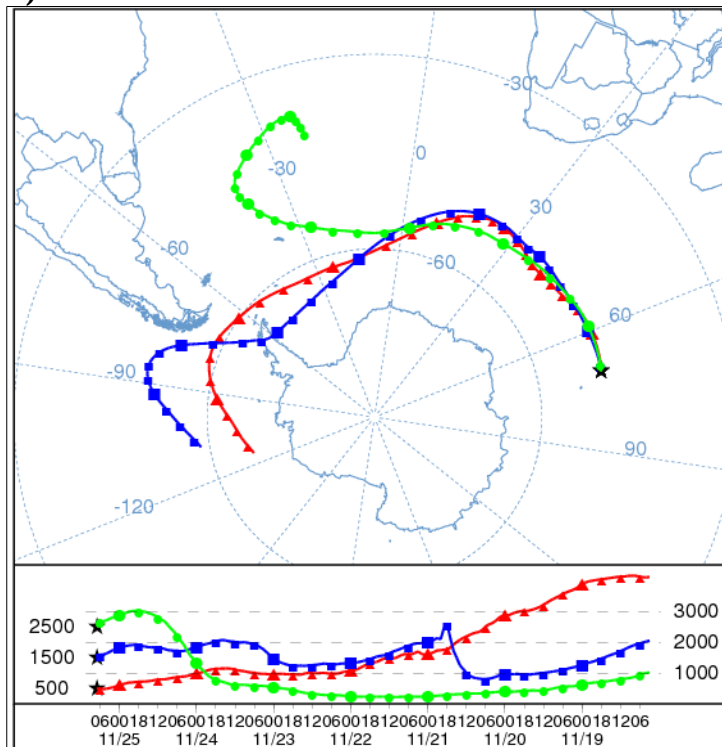
Absolute uncertainties ( $\pm$ ) are computed using Eq. 7 for each rain sample; median  $\pm \sigma$  = median of the three solubility values for an element  $\pm$  associated standard deviations, which is representative of (an) average solubility.

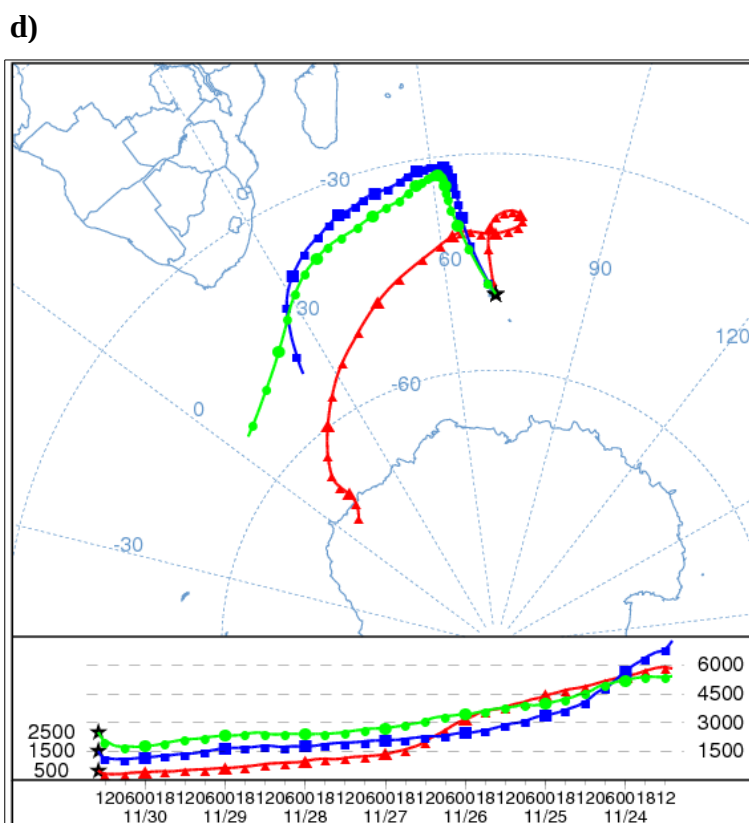


b)



c)





**Figure A4- 5 :**Examples of 5-day air mass back trajectories calculated for the sampling periods of rains (a) P3\_08, (b) (c) P1\_10 and (d) P3\_10 respectively at 500 m, 1500 m and 2500 m high from the ground.

## Conclusion :

Out of a total of 14 single rain events collected on Kerguelen Islands, three samples free of local contamination were validated and are representative of average rain events. Soluble and insoluble fractions of rainwater were immediately separated during sampling allowing chemical evolution of some elements, such as Fe, to be kept to a minimum. We found very high solubilities ( $> 70\%$ ) for all the analysed elements, even the rare earth elements, for which these are the first solubility values to be measured in an oceanic area, to our knowledge. Consistently, Ti remains the least soluble element and we can suppose that other elements and of importance in biogeochemical cycles, such as Co, Ni and Cu, have solubilities at least equal to the solubility value of Ti ( $76\% \pm 26\%$ ).

Heimburger *et al.* [2013] reported an iron deposition flux of  $33 \pm 1 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  on Kerguelen Islands. Applying the median ( $\pm \sigma$ ) iron solubility of  $82\% \pm 18\%$  (Table 3), the deduced soluble iron flux is equal to  $27 \pm 6 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for this oceanic area. This value is three times higher than the dissolved iron flux in the Southern Indian Ocean according to the model proposed by *Fan et al.* [2006] taking into account solubility processes with a 17% average solubility calculated for modelled wet deposition, the predominant atmospheric deposition type on Kerguelen Islands [*Heimburger et al.*, 2012a]. To conclude, this experiment produced results for three validated samples only but strongly suggests that solubility processes should be re-evaluated, as should soluble depositions simulated by current atmospheric models for remote oceanic areas such as the Southern Ocean.

### **Acknowledgements :**

We would like to thank the *Institut polaire Paul Emile Victor* (IPEV), which provided funding and enabled us to run KEFREN and FLATOCOA programs. We also thank the *Terres Australes et Antarctiques Françaises* (TAAF) team and Elisabeth Bon Nguyen for their help. The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://ready.arl.noaa.gov>) used in this publication.

### **References :**

- Annett, A. L., Lapi, S., Ruth, T.J., and Maldonado, M.T.: The effects of Cu and Fe availability on the growth and Cu:C ratios of marine diatoms, *Limnol. Oceanogr.*, 53(6), 2451-2461, doi: 10.4319/lo.2008.53.6.2451, 2008.
- de Baar, H. J. W., de Jong, J. T. M., Bakker, D. C. E., Loscher, B. M., Veth, C., Bathmann, U., and Smetacek, V.: Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean, *Nature*, 373 (6513), 412-415, doi: 10.1038/373412a0, 1995.
- Baker, A. R., and Jickells, T. D.: Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility,

- Geophys. Res. Lett., 33, L17608, doi: 10.1029/2006GL026557, 2006.
- Baker, A. R., Jickells, T. D., Witt, M., and Linge, K. L.: Trend in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, 98, 43-58, doi: 10.1016/j.marchem.2005.06.004, 2006.
- Baker, A. R., and Croot, P. L.: Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater, *Mar. Chem.*, 120, 4-13, doi:10.1016/j.marchem.2008.09.003, 2010.
- Bhattachan, A., D'Odorico, P., Baddock, M. C., Zobeck, T. M., Okin, G. S., and Cassar, N.: The Southern Kalahari: a potential new dust source in the Southern Hemisphere?, *Environ. Res. Lett.*, 7, 7pp, doi:10.1088/1748-9326/7/2/024001, 2012.
- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Monaco, C. L., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.-H., Picheral, M., Pondaven, P., Remenyi, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van Beek, P., Veldhuis, M., Vincent, D., Viollier, E., Vong, L., T. Wagener T.: Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean, *Nature*, 446, 1070-1074, doi : 10.1038/nature05700, 2007.
- Boyd, P. W., Watson, A. J., Law, C. S., Abraham, E. R., Trull, T., Murdoch, R., Bakker, D. C., Bowie, A. R., Buesseler, K. O., Chang, H., Charette, M., Croot, P., Downing, K., Frew, R., Gall, M., Hadfield, M., Hall, J., Harvey, M., Jameson, G., LaRoche, J., Liddicoat, M., Ling, R., Maldonado, M., McKay, R. M., Nodder, S., Pickmere, S., Pridmore, R., Rintoul, S., Safi, K., Sutton, P., Strzepak, R., Tanneberger, K., Turner, S., Waite, A., and Zeldis, J.: A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization, *Nature*, 407, 695-702, doi :10.1038/35037500, 2000.
- Boyd, P. W.: Environmental factors controlling phytoplankton processes in the Southern Ocean, *J. Phycol.*, 38 (5), 844-861, 2002.
- Boyd, P. W., Jickells, T. D., Law, C. S., Blain, S., Boyle, E. A., Buesseler, K. O., Coale, K. H., Cullen, J. J., de Baar, H. J. W., Follows, M., Harvey, M., Lancelot, C., Levasseur, M., Owens, N. P. J., Pollard, R., Rivkin, R. B., Sarmiento, J., Schoemann, V., Smetacek, V., Takeda, S., Tsuda, A., Turner, S., and Watson, A. J.: Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993-2005: Synthesis and Future Directions, *Science*, 315, 612-617, doi: 10.1126/science.1131669, 2007.
- Boyd, P. W., Mackie, D. S., and Hunter, K. A.: Aerosol iron deposition to the surface ocean – Modes of iron supply and biological responses, *Mar. Chem.*, 120, 128-143, doi: 10.1016/j.marchem.2009.01.008, 2010.
- Buck, S. C., Landing, W. M., and Resing, J. A.: Particle size and aerosol iron solubility: A high-resolution analysis of Atlantic aerosols, *Mar. Chem.*, 120, 14-24, doi: 10.1016/j.marchem.2008.11.002, 2010a.
- Buck, S. C., Landing, W. M., Resing, J. A., and Measures, C. I.: The solubility and deposition of aerosol Fe and other trace elements in the North Atlantic Ocean: Observations from the A16N CLIVAR/CO<sub>2</sub> repeat hydrography section, *Mar. Chem.*, 120, 57-70, doi: 10.1016/j.marchem.2008.08.003, 2010b.

- Buck, S. C., and Paytan, A.: Evaluation of commonly used filter substrates for the measurement of aerosol trace element solubility, *Limnol. Oceanogr.* - Meth., 10, 790-806, doi: 10.4319/lom.2012.10.790, 2012.
- Caldeira, K., and Duffy, P. B.: The role of the Southern Ocean in uptake and storage of anthropogenic carbon dioxide, *Science*, 287, 620-622, doi : 10.1126/science.287.5453.620, 2000.
- Chen, Y., and Siefert, R. L.: Seasonal and spatial distributions and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 109, D09305, doi: 10.1029/2003JD003958, 2004.
- Colin, J.-L., Jaffrezo, J.-L., and Gros, J. M.: Solubility of major species in precipitation: factors of variation, *Atmos. Environ.*, 24A, 537-544, doi: 10.1016/0960-1686(90)90008-B, 1990.
- Desboeufs, K. V., Losno, R., and Colin, J.-L.: Factors influencing aerosol solubility during cloud processes, *Atmos. Environ.*, 35, 3529-3537, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00472-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00472-6), 2001.
- Desboeufs, K. V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J. L., and Ausset, P.: Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter, *Chemosphere*, 58,195-203, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.02.025, 2005.
- Draxler, R.R., and Rolph, G.D.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2012.
- Duce, R., and Tindale, N. W.: Chemistry and biology of iron and other trace metals, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1715-1726, 1991.
- Edwards, R., and Sedwick, P.: Iron in East Antarctic snow: Implications for atmospheric iron deposition and algal production in Antarctic waters, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3907-3910, doi:10.1029/2001GL012867, 2001.
- Fan, S.-M., Moxim, W. J. and H. Levy II, H.: Aeolian input of bioavailable iron to the ocean, *Geophys. Res. Lett.* 33, L07602, doi: 10.1029/2005GL024852, 2006
- Feinberg, M.: Labo-stat – Guide de validation des méthodes d'analyse, Lavoisier, 361p, 2009.
- Fung, I. Y., Meyn, S. K., Tegen, I., Doney, S. C., John, J. G., and Bishop, J. K. B.: Iron supply and demand in the upper ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, 14, 281-295, 2000.
- Gieray, R., Wieser, P., Engelhardt, T., Swietlicki, E., Hansson, H. C., Mentes, B., Orsini, D., Martinsson, B., Svenningsson, B., Noone, K. J., and Heintzenberg, J.: Phase partitioning of aerosol constituents in clouds [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00298-1d](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00298-1d) based on single-particle and bulk analysis, *Atmos. Environ.*, 31, 2491-2502, , 1997.
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J.-M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu J., and Keyse, S.: Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean, *Deep-Sea Res. II*, 44, 655-674, doi: 10.1016/S0967-0645(97)88508-6, 1997.
- Hand, J.L., Mahowald, N. M., Chen, Y., Siefert, R. L., Luo, C., Bubranianiam, A., and Fung, I.: Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications, *J. Geophys. Res.*, 109, D17205, doi: 10.1029/2004JD004575, 2004.

- Heimbürger, A., Losno, R., Triquet, S., Dulac F., and Mahowald, N. M.: Direct measurements of atmospheric iron, cobalt and aluminium-derived dust deposition at Kerguelen Islands, *Global Biogeochem. Cy.*, 26, GB4016, doi: 10.1029/2012GB004301, 2012a.
- Heimbürger, A., Tharaud, M., Monna, F., Losno, R., Desboeufs, K., and Bon Nguyen, E.: SLRS-5 Elemental Concentrations of Thirty-Three Uncertified Elements Deduced from SLRS-5/SLRS-4 Ratios, *Geostand. Geoanal. Res.*, 37, 77-85, doi: 10.1111/j.1751-908X.2012.00185.x, 2012b.
- Heimbürger, A., R. Losno, S. Triquet, E. Bon Nguyen (2013), Atmospheric deposition fluxes of 26 elements over the Southern Indian Ocean : Times series on Kerguelen and Crozet Islands, *Global Biogeochem. Cy.*, in presse, doi : 10.1002:gbc.20043, 2013.
- Hsu, S.-C., Wong, G. T. F., Gong, G.-C., Shiah, F.-K., Huang, Y.-T., Kao, S.-J., Tsai, F., Lung, S.-C. C., Lin, F.-J., Lin, I.-I., Hung, C.-C., and Tseng, C.-M.: Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea, *Mar. Chem.*, 120, 116-127, doi: 10.1016/j.marchem.2008.10.003, 2010.
- Ito, A.: Contrasting the Effect of Iron Mobilization on Soluble Iron Deposition to the Ocean in the Northern and Southern Hemispheres, *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 90A, 167-188, doi: 10.2151/jmsj.2012-A09, 2012.
- Jickells, T. D., Davies, T. D., Tranter, M., Landsberger, S., Jarvis, K., and Abrahams, P.: Trace elements in snow samples from Scottish Highlands: sources and dissolved/particulate distributions, *Atmos. Environ.*, 26A, 393-401, doi: 10.1016/0960-1686(92)90325-F, 1992.
- Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J. J., Boyd, P. W., Duce, R. A., Hunter, K. A., Kawahata, H., Kubilay, N., LaRoche, J., Liss, P. S., Mahowald, N., Prospero, J. M., Ridgwell, A. J., Tegen, I., and Torres, R.: Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate, *Science*, 308, 67-71, doi: 10.1126/science.1105959, 2005.
- Journet, E., Desboeufs, K. V., Caquineau, S., and Colin, J.-L.: Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L07805, doi: 10.1029/2007/GL031589, 2008.
- Kieber, R. J., Willey, J. D., and Avery Jr., G. B.: Temporal variability of rainwater iron speciation at the Bermuda Atlantic Time Series Station, *J. Geophys. Res.*, 108, n° C8, 3277, doi: 10.1029/2001JC001031, 2003.
- Lim, B., Jickells, T. D., Colin, J.-L., and Losno, R.: Solubilities of Al, Pb, Cu, and Zn in rain sampled in the marine environment over the North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea, *Global Biogeochem. Cy.*, 8, 349-362, doi: 10.1029/94GB01267, 1994.
- Losno, R.: Chimie d'éléments minéraux en trace dans les pluies méditerranéennes, Ph.D. Thesis; Université de Paris 7, 1989.
- Losno, R., Colin, J.-L., Lebris, N., Bergametti, G., Jickells, T., and Lim, B.: Aluminium solubility in rainwater and molten snow, *J. Atmos. Chem.*, 17, 29-43, doi: 10.1007/BF00699112, 1993.
- Mahowald, N. M., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R. A., Jickells, T. D., Kubilay, N., Prospero, J. M., and Tegen, I.: Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, 19, GB4025, doi: 10.1029/2004GB002402, 2005.
- Mahowald, N. M.: Anthropocene changes in desert area: Sensitivity to climate model predictions, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L18817, doi:10.1029/2007GL030472, 2007.



- Martin, J. H.: The iron hypothesis, *Paleoceanography* 5, 1-13, 1990.
- Middag, R., de Baar, H. J. W., Laan, P., Cai, P. H., van Ooijen, J. C.: Dissolved manganese in the Atlantic sector of the Southern Ocean, *Deep-Sea Res. II*, 58, 2661-2677, doi: 10.1016/j.drs2.2010.10.043, 2011.
- Morel, F. M., Hudson, R. J. M., and Price, N. M.: Limitation of productivity by trace metals in the sea, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1742-1755, doi: 10.4319/lo.1991.36.8.1742, 1991.
- Morel, F. M. M., and Price, N. M.: The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans, *Science*, 300, 944-948, doi: 10.1126/science.1083545, 2003.
- Morton, P. L., Landing, W. M., Hsu, S.-C., Milne, A., Aguilar-Islas, A. M., Baker, A. R., Bowie, A. R., Buck, C. S., Gao, Y., Gichuki, S., Hastings, M. G., Hatta, M., Johansen, A. M., Losno, R., Mead, C., Patey, M. D., Swarr, G., Vandermark, A., Zamora, L. M.: Methods for the sampling and analysis of marine aerosols: results from the 2008 GEOTRACES aerosol intercalibration experiment, *Limnol. Oceanogr. - Meth.*, 11, 62-78, doi: 10.4319/lom.2013.11.62, 2013.
- Paris, R., Desboeufs, K. V., Formenti, P., Nava, S., and Chou, C.: Chemical characterisation of iron in dust and biomass burning aerosols during AMMA-SOP0/DABEX: implication for iron solubility, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4273-4282, doi:10.5194/acp-10-4273-2010, 2010.
- Paris, R., Desboeufs, K. V., and Journet, E.: Variability of dust iron solubility in atmospheric waters: investigation of the role of oxalate organic complexation, *Atmos. Chem. Phys.*, 45, 5510-5517, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.08.068, 2011.
- Price, N. M., and Morel, F. M. M.: Colimitation of phytoplankton growth by nickel and nitrogen, *Limnol. Oceanogr.*, 36(6), 1071-1077, doi: 10.4319/lo.1991.36.6.1071, 1991.
- Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S.E., and Gill, T.E.: Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 TOMS absorbing aerosol product, *Rev. Geophys.*, 40, doi: 10.1029/2000RG000095, 2002.
- Pruppacher, H.R., and Jaenicke, R.: Processing of water-vapor and aerosols by atmospheric clouds, a global estimate, *Atmos. Res.*, 38, 283-295, [http://dx.doi.org/10.1016/0169-8095\(94\)00098-X](http://dx.doi.org/10.1016/0169-8095(94)00098-X), 1995.
- Rolph, G.D.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2012.
- Saito, M.A., Moffett, J.W., Chisholm, S.W., and Waterbury, J.B.: Cobalt limitation and uptake in *Prochlorococcus*, *Limnol. Oceanogr.*, 47, 1629-1636, doi: 10.4319/lo.2002.47.6.1629, 2002.
- Sarmiento, J. L., Hughes, T. M. C., Stouffer, R. J., and Manabe, S.: Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming, *Nature*, 393, doi:10.1038/30455, 1998.
- Schlitzer, R.: Applying Adjoint Method for Biogeochemical Modeling: Export of Particulate Organic Matter in the World Ocean, *Geoph. Monog. Series.*, 107-124, 2000.
- Shi, Z., Krom, M. D., Jickells, T. D., Bonneville, S., Carslaw, K. S., Mihalopoulos, N., Baker, A. R., Benning, L. G.: Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: A review, *Aeolian Res.*, 5, 21-42, doi: 10.1016/j.aeolia.2012.03.001, 2012.
- Siefert, R. L., Johansen, A. M., and Hoffmann, M. R.: Chemical characterization of ambient aerosol collected during the south-west monsoon and inter-monsoon seasons over the Arabian Sea:

- Labile-Fe(II) and other trace metals, *J. Geophys. Res.*, 104, 3511 – 3526, doi: 10.1029/1998JD100067, 1999.
- Theodosi, C., Markaki, Z., Tselepides, A., and Mihalopoulos, N.: The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the eastern Mediterranean seawater, *Mar. Chem.*, 120, 154-163, doi: 10.1016/j.marchem.2010.02.003, 2010.
- Visser, F., Gerringa, L. J. A., Van der gaast, S. J., de Baar, H. J. W., Timmermans, K. R.: The role of the reactivity and content of iron of aerosol dust on growth rates of two antarctic diatom species, *J. Phycol.*, 39, 1085-1094, doi: 10.1111/j.0022-3646.2003.03-023.x, 2003.
- Wagener, T., Guieu, C., Losno, R., Bonnet, S., and Mahowald, N.: Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications, *Global Biogeochem. Cy.*, 22, GB2006, doi: 10.1029/2007GB002984, 2008.
- Witt, M.L.I., Mather, T. A., Baker, A. R., De Hoog, J. C. M., and Pyle, D.M.: Atmospheric trace metals over the south-west Indian Ocean: Total gaseous mercury, aerosol trace metal concentrations and lead isotope ratios, *Mar. Chem.*, 121, 2-16, doi: 10.1016/j.marchem.2010.02.005, 2010.
- Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R. A., and Brown, P. R. : Chemistry of iron in Marine aerosols, *Global Biogeochem. Cy.*, 6, 161-173, doi: 10.1029/92GB00756, 1992.

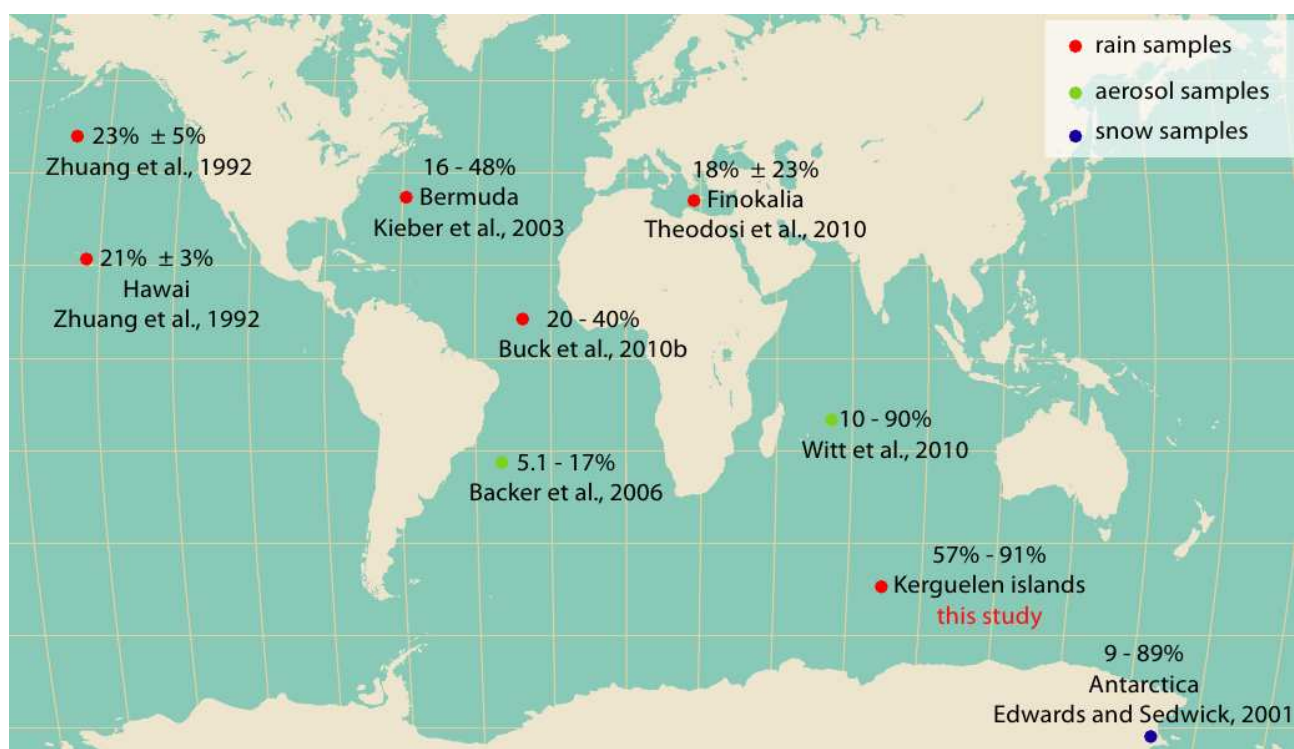
### 3. Conclusion du chapitre IV

La solubilité des métaux traces présents dans l'atmosphère a été difficile à mesurer dans les échantillons de pluies collectées aux îles Kerguelen. Ce problème est principalement causé par *i*) les faibles concentrations d'aérosols trouvées dans nos échantillons de pluies, *ii*) l'influence de la contamination locale due à la présence humaine et *iii*) les concentrations résiduelles présentes dans les filtres, qui induisent des contaminations significatives dans les échantillons pour un certain nombre d'éléments malgré leur lavage en salle blanche.

Les solubilités observées dans nos échantillons de pluies sont très grandes, globalement supérieures à 70 %, et cela pour tous les éléments présentés dans l'article IV. Comparées à la littérature, ces valeurs font parties de celles les plus élevées observées au-dessus des zones océaniques, que ce soit pour l'aluminium, le fer (Figure IV-1) ou le titane (e. g. *Lim et al.* [1994] ; *Mahowald et al.* [2005] ; *Baker et al.* [2006] ; *Hsu et al.* [2010] ; *Buck et al.* [2010b]). Néanmoins, pour le fer, quelques valeurs de la littérature sont en adéquation avec les nôtres pour la région australe, mais cette comparaison peut être considérée comme non pertinente puisque ces valeurs s'étalent entre 10 % et 90 % [*Edwards et Sedwick*, 2001 ; *Witt et al.*, 2010]. Le manganèse, lui, est connu pour avoir une solubilité plus proche de nos valeurs au-dessus de l'océan (e. g. *Baker et al.* [2006], *Buck et al.* [2010b]). Aucune valeur de solubilité de REE dans des échantillons atmosphériques n'a pu être trouvée dans la littérature.

Les valeurs de solubilités montrent que les processus atmosphériques de dissolution subis par les aérosols entre leur zone source et leur zone de dépôt sont efficaces pour la région de l'océan austral étudiée ici. Deux facteurs principaux peuvent expliquer cette efficacité : *i*) la taille des aérosols qui est resserrée autour de 2  $\mu\text{m}$  aux Kerguelen [*Wagener et al.*, 2008 ; *Heimburger et al.*, 2012a] et *ii*) leur temps de transport dans l'atmosphère au cours duquel les aérosols pourraient subir plusieurs

cycles d'évaporation-condensation, des réactions photochimiques, de complexation ou encore acido-basiques qui augmenteraient leur solubilité. Les rétro-trajectoires, calculées à partir de HYSPLIT et pour la période d'échantillonnage respective des trois pluies identifiées comme non contaminées, montrent que les aérosols ont voyagé au-dessus de l'océan austral au moins pendant 5 jours sans que les masses d'air qui les contiennent ne passent au-dessus d'une zone continentale avant d'arriver au site de prélèvement. Ces masses d'air n'ont donc pas pu être rechargées par des particules atmosphériques fraîchement émises des zones sources de l'hémisphère sud.



**Figure IV-1 :** Comparaison des valeurs de solubilité trouvées dans les trois pluies de Kerguelen (« this study ») par rapport aux valeurs issues de la littérature pour des échantillons d'aérosols (point vert), de pluies (point rouge) et de neige (point bleu).

Le flux de fer soluble calculé à partir de nos valeurs de solubilité (article IV) et de dépôt (article III) est au minimum trois fois plus élevé que celui estimé par les modèles atmosphériques actuels (entre 3 et 8  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ; *Fan et al.* [2006]) ou à partir d'observations sur l'île de Crozet (6  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ; *Planquette et al.* [2007]). Si l'on assimile la fraction biodisponible à la fraction soluble du dépôt, ce résultat laisse supposer qu'une plus grande quantité de fer atmosphérique serait donc biodisponible pour le phytoplancton dans la région océanique étudiée ici. Par conséquent, la part biodisponible du dépôt atmosphérique serait plus importante dans le bilan global de micronutriments apportés dans les couches euphotiques de l'océan austral que celles précédemment estimées dans cet océan [*Fung et al.*, 2000 ; *Bowie et al.*, 2009].

**Chapitre V :**  
**Synthèse et perspective.**

## **1. Synthèse des principaux résultats / Impact de ce travail sur les cycles biogéochimiques**

Les apports de nutriments vers les couches euphotiques océaniques proviennent de l'atmosphère ou de l'océan. Dans l'océan lointain, les apports atmosphériques sont plus faibles que dans les milieux côtiers [Jickells *et al.*, 2005]. Néanmoins, ils sont considérés comme étant la source majeure de micronutriments pour la vie marine [Duce *et Tindale*, 1991 ; Fung *et al.*, 2000].

Ce travail de thèse s'est intéressé aux apports atmosphériques de nutriments qui se déposent sous forme de métaux traces sur l'océan austral indien. Cette région océanique est connue pour avoir des concentrations en azote, phosphate et silicium suffisantes pour permettre la croissance du phytoplancton, mais celui-ci ne les consomme pas, et donc ne se développe pas, à cause d'un manque de micronutriments, le plus important étant le fer.

Pour rappel, les trois grands thèmes étudiés ici sont les suivants:

1. Le flux de dépôt dans la zone océanique australe.
2. L'identification des sources de ce dépôt.
3. La biodisponibilité des éléments traces présents dans le dépôt.

Le programme FLATOCOA a été mis en place afin d'échantillonner et d'obtenir trois séries temporelles de mesures du dépôt atmosphérique total aux îles Kerguelen et de Crozet pour la période 2009-2010. Cet échantillonnage a été couplé à celui d'aérosols sur filtres sur l'un des sites de Kerguelen (Jacky) qui était également équipé d'une station météorologique. Plusieurs évènements de pluies ont aussi été récoltés sur la base des Kerguelen Port-Aux-Français (PAF) pendant les campagnes d'été (Novembre-Décembre) de 2008, 2009 et 2010 et lors du programme KEFREN en 2005. Le programme FLATOCOA, et donc l'échantillonnage du dépôt, s'est arrêté fin

2010 lors de ma mission de terrain aux îles Kerguelen. L'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons ont permis de répondre aux questions scientifiques associées aux trois thèmes ci-dessus :

- **Quel est le flux de dépôt et la composition chimique des poussières atmosphériques qui atteignent l'océan austral indien?**

Le flux global total de poussières atmosphériques est égal à  $650 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ . Ce flux est principalement contrôlé par le dépôt humide et déconnecté de la concentration en aérosols mesuré au niveau du sol (*Chapitre I*).

Les flux de dépôt atmosphérique de 37 éléments (Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, S, Si, Sm, Sr, Tb, Ti, Tm, U, V, Yb et Zn) ont été mesurés pour la région des îles Kerguelen et de Crozet grâce à l'analyse des échantillons de dépôt en utilisant l'ICP-AES et la HR-ICP-MS et grâce aux diverses méthodes analytiques développées sur ces appareils (*Chapitre II et III*). Les variations annuelles de ces flux et leurs corrélations ont permis de réunir les éléments analysés en trois groupes différents : ceux d'origine terrigène uniquement (Al, Ba, Ce, Co, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, La, Lu, Mn, Nd, Ni, Pr, Si, Sm, Tb, Ti, Tm, Yb ; groupe 1), ceux de source marine (Ca, K, Li, Mg, Na, Rb, S, Sr, U ; groupe 2) et ceux pour lesquels une contribution anthropique dans le dépôt a été observée pendant l'hiver austral (As, Pb, Cr, Cu, V ; groupe 3). Les flux d'aluminium, de fer, de manganèse et de silicium s'avèrent être identiques pour les trois sites de prélèvements (J, G, PB) et cela malgré les 1300 km qui séparent les îles Kerguelen et de Crozet. Dans l'article III, leurs flux ont donc été moyennés entre les trois sites ; ils sont égaux à  $53 \pm 2 \mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$ ,  $33 \pm 1 \mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$ ,  $0.83 \pm 0.04 \mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$  et  $88 \pm 14 \mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$  pour Al, Fe, Mn et Si respectivement. Cependant, la similitude de ces flux pourrait être une coïncidence, puisque ces deux localisations ne sont pas alimentées par les mêmes sources.



Les flux des autres éléments, quant à eux, différent d'un facteur deux à cinq avec un gradient décroissant de Crozet aux îles Kerguelen.

- **Ce flux est-il en accord avec les prédictions des modèles atmosphériques globaux actuels et avec le peu d'observations documentées dans la littérature pour cette région?**

Notre flux global de poussières atmosphériques se trouve être en bonne adéquation avec la gamme de valeurs proposée par le modèle atmosphérique de *Mahowald et al.* [2007] aux îles Kerguelen et légèrement supérieur à celle de *Jickells et al.* [2005] (*Chapitre I*). Notre flux est aussi d'un ordre de grandeur supérieur à celui précédemment estimé, mais pas directement mesuré, à partir d'observations faites dans la région océanique des îles Kerguelen, ce qui était jusqu'alors l'unique valeur de flux disponible dans la littérature pour cette région [*Wagner et al.*, 2008]. Cette différence est causée par une sous-estimation du dépôt humide dans l'étude de *Wagner et al.* [2008], qui ont calculé le flux humide à partir de la formule  $F_{wet} = C_{aerosols} SR RR$  (eq. 1 article I). L'adéquation de nos concentrations d'aérosols ( $C_{aerosols}$ ) et de notre taux moyen de précipitation ( $RR$ ) avec ceux de *Wagner et al.* [2008] mettent en évidence que les valeurs de coefficients d'abattement ( $SR$ ) couramment utilisées dans le calcul indirect du flux humide ne sont pas appropriées pour calculer ce flux dans des régions océaniques éloignées de leur zone source continentale. Le calcul du  $SR$  à partir de nos concentrations d'aérosols, qui sont très faibles dans les basses couches de l'atmosphère de l'océan austral indien, et de celles trouvées dans le dépôt amène à des valeurs aberrantes de ce coefficient, ce qui laisse à penser qu'un gradient de concentrations d'aérosols existe sur toute la colonne troposphérique au-dessus des îles Kerguelen. Les concentrations d'aérosols les plus élevées se trouveraient donc en altitude et, par conséquent, les quantités d'aérosols présentes dans les basses couches de l'atmosphère de la région étudiée ici ne seraient pas représentatives de celles qui se déposent par les précipitations

(Chapitre I). Ce résultat pourrait être valable pour d'autres régions océaniques éloignées des sources continentales de poussières.

- **Quelle est la partie biodisponible de ce flux pour l'écosystème marin?**

Nos valeurs de solubilité pour Al, Fe, Mn, Ti, La, Ce et Nd sont toutes supérieures à 70 % , à l'exception du fer ( $57 \pm 17$  %) et du titane ( $33 \pm 44$ %) pour l'une de ces pluies. Les solubilités d'aluminium, de fer et de titane trouvées ici sont plus élevées que celles habituellement documentées dans la littérature ; celles du manganèse, élément connu pour être soluble, et des LREE (La, Ce, Nd) également. Si l'on prend en compte notre solubilité moyenne de fer égale à 82 % et son flux moyen (Chapitre III), le flux de fer soluble atmosphérique serait égale à  $27 \pm 6 \mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$ . *Planquette et al.* [2007] estiment ce flux de fer soluble à  $6 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à Crozet tandis que *Fan et al.* [2006] le prédissent entre 3 et  $8 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour la région australe en prenant en compte une solubilité de fer de 17 %. Notre flux est donc au minimum trois fois supérieur à ceux précédemment estimés à partir de modèles [*Fan et al.*, 2006] ou d'observations [*Planquette et al.*, 2007]. La part soluble du dépôt atmosphérique, et donc la part estimée biodisponible, serait donc beaucoup plus importante dans les couches euphotiques de l'océan austral indien que celles précédemment estimées [*Fung et al.*, 2000 ; *Bowie et al.*, 2009] (Chapitre IV).

- **Quelles sont les différentes sources de ce flux ? Quels traceurs et méthodes peuvent être mis en place afin d'identifier ces sources ?**

L'imagerie satellitaire de CO, la signature isotopique du plomb et les profils de terres rares dans les échantillons de dépôt se sont avérés être de bons outils pour tracer les sources de ce dépôt aux îles Kerguelen et de Crozet. L'imagerie CO nous a permis d'avoir un premier aperçu du transport des masses d'air dans l'hémisphère sud et ainsi d'identifier que les deux

sources majeures de poussières pour les îles Kerguelen et de Crozet sont l'Amérique du sud et l'Afrique du sud. Les isotopes du plomb et les profils de REE ont permis de faire une étude plus fine sur ces sources et leur influence dans le dépôt (*Chapitre III*). Ainsi, aux Kerguelen, la source prédominante du dépôt serait l'Amérique du sud tout au long de l'année. Cependant, l'enrichissement des éléments du groupe 3 au cours de l'hiver austral et la signature isotopique du plomb des échantillons enrichis mettent en évidence que le dépôt des îles Kerguelen recevrait une contribution anthropique du sud de l'Afrique pendant cette période de l'année. A Crozet, les échantillons enrichis et non enrichis ne présentent pas de différences au niveau de leur signature isotopique. La source principale du dépôt serait donc le sud de l'Afrique et cela pour toute l'année. L'augmentation du flux de plomb étant corrélée aux facteurs d'enrichissement plus élevés de cet élément, les émissions anthropiques africaines seraient donc plus importantes et/ou leur transport vers la zone australe de l'océan indien plus efficace pendant l'hiver (*Chapitre III*).

Enfin, le but de cette thèse était d'évaluer **l'importance de l'apport atmosphérique de nutriments dans les eaux HNLC de l'océan austral indien recevant un faible dépôt atmosphérique.** Comme écrit ci-dessus, l'étude de *Wagner et al.* [2008] était, jusqu'à ce travail, la seule étude disponible dans la littérature sur les flux de poussières de l'océan austral lointain pour le secteur indien. Ces auteurs ont conclu que le dépôt atmosphérique n'était pas suffisant pour soutenir significativement la production biologique dans cette région, ce qui a amené à penser que les modèles globaux surestimaient le dépôt de cette région [*Mahowald et al.*, 2009]. Nous avons montré qu'en réalité ce dépôt est 20 fois plus important dans l'océan austral indien et en adéquation avec les modèles atmosphériques (*Chapitre I*). Nos résultats sur la solubilité dans l'eau de pluie ont également permis de conclure que le fer présent dans le dépôt humide est soluble à 80 % en moyenne. Bien que leur solubilité n'ait pu être mesurée correctement, les autres métaux

indispensables au développement du phytoplancton, comme le nickel, le cobalt ou le zinc, pourraient avoir une solubilité au minimum égale à celle du fer, puisque ces métaux sont connus pour être plus solubles que le fer (cf Tableau 2 de l'introduction) (*Chapitre IV*). Par conséquent et parce que le dépôt humide (pluies) contrôle à plus de 90 % le dépôt total de poussières dans l'océan austral indien, l'apport atmosphérique de métaux traces utilisables par le phytoplancton doit être considéré comme une source majeure dans cette région océanique. Aujourd'hui, sa contribution dans le bilan global d'apports de nutriments pour les eaux de surfaces de l'océan austral a donc besoin d'être réévaluée à la hausse.

## **2. Perspectives et recommandations**

L'ensemble des résultats issus de ce travail ont permis de répondre à un certain nombre de questions sur la biogéochimie de l'océan austral, et plus particulièrement sur le cycle des poussières atmosphériques de l'hémisphère sud jusqu'alors très peu documenté. Cette étude ouvre sur plusieurs perspectives scientifiques et sur des recommandations pratiques indispensables pour l'échantillonnage du dépôt atmosphérique en zone océanique éloignée des sources continentales.

### **1. Collecte du flux de dépôt dans les zones océaniques lointaines.**

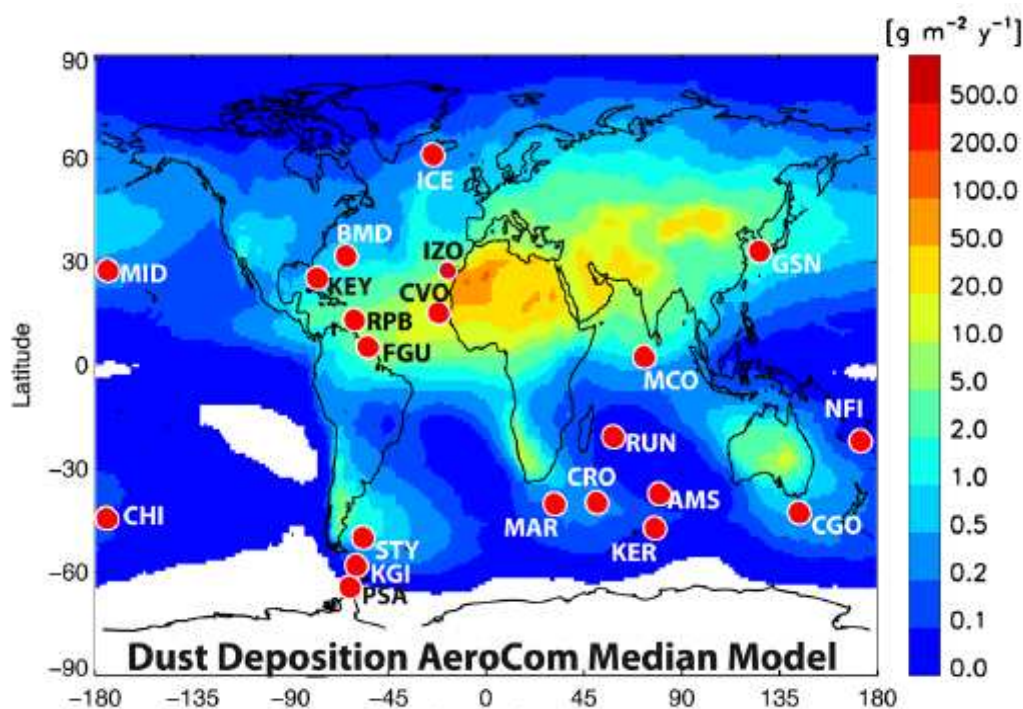
Le calcul du flux de dépôt humide à partir de valeurs de coefficients d'abattements disponibles dans la littérature et de concentrations d'aérosols présents dans les basses couches atmosphérique n'est pas adapté pour l'océan austral indien. Il se pourrait que ce soit aussi le cas pour d'autres régions océaniques du globe, éloignées des sources continentales de poussières atmosphériques. L'échantillonnage du dépôt dans de telles régions doit donc coupler des mesures de concentrations en aérosols obtenues par filtration d'air (estimation de

l'intensité du dépôt sec) avec des mesures de dépôt total réalisées sur des pas de temps identiques. Ces mesures permettront de savoir si les aérosols présents dans les basses couches de l'atmosphère sont représentatifs du dépôt ou si ces aérosols se trouvent en altitude, au-dessus de la couche nuageuse comme nous l'avons suggéré dans l'article I. Pour déterminer ce dernier point, des expériences de filtrations d'aérosols en altitude doivent être conduites. Les avions ne pouvant pas accéder à ces zones, il faudra envisager l'utilisation de ballons ou de cerf volants.

Le site des Kerguelen a été échantillonné pendant deux ans ; celui de Crozet pendant un an, ce qui n'est pas suffisant pour observer les variations inter-annuelles du flux de dépôt mesuré sur ce site. La similitude des flux de poussières, calculés à partir des mesures faites sur l'aluminium, des îles Kerguelen et de Crozet pourrait donc être une coïncidence due à une année particulière où le dépôt était plus faible à Crozet, puisque ces deux localisations ne semblent pas être influencées par les mêmes sources. De plus, les flux de certains métaux traces, dont les REE, sont plus élevés d'un facteur deux en moyenne sur le site de prélèvement de Crozet que celui de Jacky aux Kerguelen (cf Figure A3-8). L'échantillonnage du dépôt à Crozet doit donc être réalisé à nouveau afin d'observer les variations inter-annuelles des flux de dépôt.

Le type d'échantillonnage qui est suggéré ici pourrait être mis en place sur les sites proposés par *Schulz et al.* [2012] pour lesquelles des mesures de dépôt atmosphérique seraient nécessaires afin de valider les estimations de dépôt faites par les modèles atmosphériques actuels (Figure V-1). D'autres îles océaniques, n'offrant pas les infrastructures nécessaires à un tel échantillonnage, pourraient également servir de site de prélèvements lorsque des collecteurs automatiques de dépôt fonctionnant de manière autonome sur de longue période (au minimum un an) seront développés. Ces collecteurs pourront alors être installés sur des

sites isolés ou éloignés de toute activité humaine afin d'éviter toutes contaminations anthropiques des échantillons.



**Figure V-1** : sites proposés par Schulz et al. [2012] pour réaliser des séries temporelles de mesures de dépôt. AMS : l'île d'Amsterdam ; BMD : Bermudes ; CGO : Cape Grim ; CRO : Crozet ; CVO : Cape Verde ; FGU : Guyane française ; GSN : Gosan ; ICE : Islande ; KER : les îles Kerguelen ; KEY : Miami ; KGI : l'île du roi George ; MAR : l'île Marion ; MOC : Maldives ; MID : Midway ; NFI : Norfolk ; IZO : Izana ; RPB : Barbados ; PSA : Palmer ; RUN : La Réunion ; STY : les îles Falkand.

## 2. Émission de poussières des zones sources de l'hémisphère sud.

Nous avons vu que les flux de poussières atmosphériques calculés sur les îles Kerguelen et de Crozet à partir de l'aluminium sont les mêmes. Cette similitude pourrait également être expliquée par une composition en aluminium identique pour les sources d'Afrique du sud et d'Amérique du sud. Par contre, les flux de REE et leurs profils, outil souvent utilisé comme traceur de source, ne sont avérés être différents entre Crozet et Kerguelen. Par manque de

données dans la littérature sur ces éléments présents dans les aérosols émis en zones sources de l'hémisphère sud, nous n'avons pas pu identifier des profils de source en REE qui pourraient servir de traceur pour confirmer ou non les origines du dépôt. Des mesures sur la composition élémentaire des éléments traces, comme le fer ou l'aluminium, et des REE dans les aérosols générés en zone source ont donc besoin d'être réalisées. Des expériences en laboratoire simulant l'évolution des aérosols dans l'atmosphère peuvent être montées afin d'observer un fractionnement possible des REE lors de processus atmosphériques et de savoir quel rôle ils jouent sur la solubilité de ces éléments.

Depuis l'arrêt des essences plombées, la composition isotopique en plomb d'échantillons atmosphériques n'est plus marquée par cette ancienne pollution dans l'hémisphère sud [Witt et al., 2006]. Nous avons vu que cette signature isotopique, couplée au calcul de facteurs d'enrichissement de plomb, est un bon outil pour identifier les contributions anthropiques dans le dépôt et connaître leur origine. A l'heure actuelle, il est difficile de trouver dans la littérature des valeurs isotopiques de plomb non influencées par les anciennes essences plombées dans les aérosols émis en zones sources [Bollhöfer et Rosman, 2000, Bollhöfer et al., 2005] ou collectés dans les zones océaniques de l'hémisphère sud [Alleman et al., 2001]. Des mesures sur la composition isotopique du plomb des aérosols pourraient donc de nouveaux être utiles afin d'observer de nouvelles signatures isotopiques provenant d'autres types de sources anthropiques que les essences, comme par exemple le charbon.

Une augmentation des flux de dépôt des îles Kerguelen et de Crozet est observée pendant le printemps austral. Cette période correspond également à une augmentation des émissions d'aérosols dans les régions sources de l'hémisphère sud dues aux feux de biomasse fréquents entre août et novembre [Edwards et al., 2006b]. Existe-t-il une relation de cause à effet ici ? Les émissions de feux de biomasse engendrent-ils une augmentation du dépôt de la zone

océanique australe indienne ? Pour répondre à ces questions, les outils mentionnés ci-dessus pourraient apporter les informations nécessaires.

### **3. Biodisponibilité des métaux traces atmosphériques**

La fraction soluble des métaux traces atmosphériques est couramment assimilée comme proxy à la fraction biodisponible de ces métaux pour le phytoplancton. Afin de connaître réellement l'impact du dépôt atmosphérique soluble sur les cycles biogéochimiques de l'océan austral, les observations atmosphériques doivent donc être couplées aux observations océanographiques, qu'elles soient physiques, chimiques ou biologiques. Des expériences similaires à celles réalisées en mer méditerranée (mésocosmes, e. g. *Guieu et al.* [2010]) pourraient être imaginées, en s'adaptant aux contraintes environnementales de l'océan austral.

*Pour finir, mon sujet de thèse a fait l'objet de deux projets de vulgarisation scientifique destinés au grand public, que je présente en Annexe 1.*





## Références bibliographiques

- Albani, S., N. M. Mahowald, B. Delmonte, V. Maggi, G. Winckeler (2011), Comparing modeled and observed changes in mineral dust transport and deposition to Antarctica between the Last Glacial Maximum and current climates, *Clim. Dyn.*, 38, 1731-1755, doi : 10.1007/s00382-011-1139-5.
- Alfaro, S. C., A. Gaudichet, L. Gomes and M. Maillé (1997), Modeling the size distribution of a soil aerosol produced by sandblasting, *Journal of Geophysical Research*, 102, 11239-11249, doi:10.1029/97JD00403.
- Alfaro, S. C. (2007), Influence of soil texture on the binding energies of fine mineral dust particles potentially released by wind erosion, *Geomorphology*, , 93, 157-167, doi : 10.1016/j.geomorph.2007.02.012.
- Alleman, L. Y., T. M. Church, A. J. Véron, G. Kim, B. Hamelin, A. R. Flegal (2001), Isotopic evidence of contaminant lead in the South Atlantic troposphere and surface waters, *Deep-sea Research II*, 48, 2811-2827.
- Annett, A. L., Lapi, S., Ruth, T.J., and Maldonado, M.T. (2008), The effects of Cu and Fe availability on the growth and Cu:C ratios of marine diatoms, *Limnol. Oceanogr.*, 53(6), 2451-2461, doi: 10.4319/lo.2008.53.6.2451.
- Arimoto, R., R.A. Duce, B.J. Ray, and C.K. Unni (1985), Atmospheric trace element at Enewetak Atoll: 2. Transport to the ocean by wet and dry deposition, *Journal of Geophysical Research*, 90, 2391-2408, doi:10.1029/JD090iD01p02391.
- Arimoto, R., R. Duce, B. Ray, A. Hewitt, J. Williams (1987), Trace elements in the atmosphere of American Samoa: Concentration and deposition to the tropical Pacific, *Journal of Geophysical Research*, 92, 0148-0227, doi:10.1029/JD092iD07p08465.
- Asfaw A. and Beauchemin D. (2010), Improvement of the capabilities of inductively coupled plasma optical emission spectrometry by replacing the desolvation system of an ultrasonic nebulization system with a pre-evaporation tube, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65, 376-384.
- Aubert, D., P. Stille and A. Probst (2001), REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3, 387-406.
- Ault, W. A., R. G. Senechal, W. E. Erlebach (1970), Isotopic compositions as a natural tracer of lead in the environment, *Environment Science and Technology*, 4, 305-313.

- de Baar, H. J. W., de Jong, J. T. M., Bakker, D. C. E., Loscher, B. M., Veth, C., Bathmann, U., and Smetacek, V. (1995), Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean, *Nature*, 373 (6513), 412-415, doi: 10.1038/373412a0.
- Baker, A. R., and T. D. Jickells (2006), Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17608, doi: 10.1029/2006GL026557.
- Baker, A. R., T. D. Jickells, M. Witt, and K. L. Linge (2006), Trend in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, 98, 43-58, doi: 10.1016/j.marchem.2005.06.004.
- Baker, A. R., T. D. Jickells, K. F. Biswas, K. Weston, M. French (2006), Nutrients in atmospheric aerosol particules along the Atlantic Meridional Transect, *Deep-Sea Research II*, 53, 1706-1719.
- Baker, A. R., and P. L. Croot (2010), Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater, *Mar. Chem.*, 120, 4-13, doi:10.1016/j.marchem.2008.09.003.
- Bayon G., D. Birot, C. Bollinger and J. A. Barrat (2010), Multi-Element Determination of Trace Elements in Natural Water Reference Materials by ICP SFMS after Tm Addition and Iron Co-precipitation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35, 145-153.
- Bergametti, G., R. Vie le Sage, B. Grubis, B. Dulieu, and C. Elichegaray (1982), Relation between particle concentration in the atmosphere and aerosol collection efficiency, *Environ. Technol. Lett.*, 3, 297-304, doi: 10.1080/09593338209384131
- Bhattachan, A., P. D'Odorico, M. C. Baddock, T. M. Zobeck, G. S. Okin and N. Cassar (2012), The Southern Kalahari: a potential new dust source in the Southern Hemisphere?, *Environ. Res. Lett.*, 7, 7pp, doi:10.1088/1748-9326/7/2/024001.
- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Monaco, C. L., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.-H., Picheral, M., Pondaven, P., Remenyi, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van Beek, P., Veldhuis, M., Vincent, D., Viollier, E., Vong, L., T. Wagener T. (2007), Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean, *Nature*, 446, 1070-1074, doi : 10.1038/nature05700.
- Bollhöfer, A., and J. R. Rosman (2000), Isotopic source signatures for atmospheric lead : The Southern Hemisphere, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 19, 3251-3262.
- Bollhöfer, A., and J. R. Rosman (2001), Isotopic source signatures for atmospheric lead : The Northern Hemisphere, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 11, 1727-1740.
- Bollhöfer, A., and J. R. Rosman (2002), The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the Southern and Northern Hemispheres, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 8, 1375-1386.
- Bollhöfer, A., K. J. R. Rosman, A. L. Dick, W. Chisholm, G. R. Burton, R. D. Loss and W. Zahorowski (2005), Concentration, isotopic composition, and sources of lead in Southern Ocean air during 1999/2000, measured at the Cape Grim Baseline Air Pollution Station, Tasmania, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 20, 4747-4757.
- Boutron, C. and S. Martin (1979), Preconcentration of dilute solutions at the 10-12g/g level by

- nonboiling evaporation with variable calibration curves, *Anal. Chem.*, 51, 140-145.
- Bowen, H.J.M. (1966), *Trace Elements in Biochemistry*, Academic Press, New York, 250 p.
- Bowie, A. R., D. Lannuzel, T. A. Remenyi, T. Wagener, P. J. Lam, P. W. Boyd, C. Guieu, A. T. Townsend and T. W. Trull (2009), Biogeochemical iron budgets of the Southern Ocean south Australia : Decoupling of iron and nutrient cycles in the subantarctic zone by the summertime supply, *Global Biogeochemical Cycles*, 23, GB4034, doi : 10.1029/2009GB003500.
- Boyd, P. W., Watson, A. J., Law, C. S., Abraham, E. R., Trull, T., Murdoch, R., Bakker, D. C., Bowie, A. R., Buesseler, K. O., Chang, H., Charette, M., Croot, P., Downing, K., Frew, R., Gall, M., Hadfield, M., Hall, J., Harvey, M., Jameson, G., LaRoche, J., Liddicoat, M., Ling, R., Maldonado, M., McKay, R. M., Nodder, S., Pickmere, S., Pridmore, R., Rintoul, S., Safi, K., Sutton, P., Strzepek, R., Tanneberger, K., Turner, S., Waite, A., and Zeldis, J. (2000), A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization, *Nature*, 407, 695-702, doi :10.1038/35037500.
- Boyd, P. W. (2002), Environmental factors controlling phytoplankton processes in the Southern Ocean, *Journal of Phycology*, 38 (5), 844-861.
- Boyd, P. W., Jickells, T. D., Law, C. S., Blain, S., Boyle, E. A., Buesseler, K. O., Coale, K. H., Cullen, J. J., de Baar, H. J. W., Follows, M., Harvey, M., Lancelot, C., Levasseur, M., Owens, N. P. J., Pollard, R., Rivkin, R. B., Sarmiento, J., Schoemann, V., Smetacek, V., Takeda, S., Tsuda, A., Turner, S., and Watson, A. J. (2007), Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993-2005: Synthesis and Future Directions, *Science*, 315, 612-617, doi: 10.1126/science.1131669.
- Boyd, P. W. and D. Mackie (2008), Comment on “The Southern Ocean Biological Response to Aeolian Iron Deposition”, *Science*, 319, 159, doi: 10.1126/science.1149884.
- Boyd, P. W., D. S. Mackie and K. A. Hunter (2010), Aerosol iron deposition to the surface ocean – Modes of iron supply and biological responses, *Marine Chemistry*, 120, 128-143, doi/ 10.1016/j.marchem.2009.01.008.
- Brand, L. E., W. G. Sunda, R. R. L. Guillard (1983), Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese, and iron, *Limnol. Oceanogr.*, 22, 1182-1198.
- Bremer, H., J. Kar, J. R. Drummond, F. Nichitu, J. Zou and J. Liu (2004), Spatial and temporal variation of MOPITT CO in Africa and South America : A comparison with SHADOZ ozone and MODIS aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 109, D12304, doi : 10.1029/2003JD004234.
- Buat-Ménard, P. and R. Chesselet (1979), Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 42, 399-411, doi:10.1016/0012-821X(79)90049-9.
- Buck, S. C., Landing, W. M., and Resing, J. A. (2010a), Particle size and aerosol iron solubility: A high- resolution analysis of Atlantic aerosols, *Mar. Chem.*, 120, 14-24, doi:10.1016/j.marchem.2008.11.002.
- Buck, C. S., Landing, W. M., Resing, J. A., and Measures, C. I (2010b), The solubility and deposition of aerosol Fe and other trace elements in the North Atlantic Ocean: Observations from the A16N CLIVAR/CO<sub>2</sub> repeat hydrography section, *Mar. Chem.*, 120, 57-70, doi: 10.1016/j.marchem.2008.08.003.

- Buck, C. S. And A. Paytan (2012), Evaluation of commonly used filter substrates for measurement of aerosol trace element solubility, *Limnology and Oceanography: Methods*, 10, 790-806, doi: 10.4319/lom.2012.10.790.
- Caldeira, K., and Duffy, P. B. (2000), The role of the Southern Ocean in uptake and storage of anthropogenic carbon dioxide, *Science*, 287, 620-622, doi : 10.1126/science.287.5453.620, 2000.
- Cassar, N., M.L. Bender, B.A. Barnett, S. Fan, W.J. Moxim, H. Levy and B. Tilbrook (2007), The Southern Ocean: Biological Response to Aeolian Iron Deposition, *Science*, 317, 5841, 1067-1070, doi:10.1126/science.1144602.
- Cassar, N., M. L. Bender, B. A. Barnette, S. Fan, W. J. Moxim, H. Levy II, B. Tilbrook (2008), Response to Comment on “The Southern Ocean Biological Response to Aeolian Iron Deposition, *Science*, 319, 159, doi: 10.1126/science.1150011.
- Chazette, P., J. Pelon, C. Moulin, F. Dulac, I. Carrasco, W. Guelle, P. Bousquet, and P.-H. Flamant (2001), Lidar and satellite retrieval of dust aerosols over the Azores during SOFIA/ASTEX, *Atmos. Environ.*, 35, 4297-4304, doi:10.1016/S1352-2310(01)00253-9.
- Chazette, P., P. Couvert, H. Randriamiarino, J. Sanak, B. Bonsang, P. Moral, S. Berthier, S. Salanave, F. Toussaint (2005), Three-dimensional survey of pollution during winter in French Alps valleys, *Atmos. Environ.*, 39, 1035-1047, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.10.014.
- Chen, Y., and Siefert, R. L. (2004), Seasonal and spatial distributions and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 109, D09305, doi: 10.1029/2003JD003958.
- Chisholm, S.W. (2000), Stirring times in the Southern Ocean, *Nature*, 407, 685-687, doi:10.1038/35037696.
- Claquin, T. M. Schulz and Y. J. Balkanski (1999), Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources, *Journal of Geophysical Research*, 104, 22,243-22,256.
- Clerbaux, C., A. Boynard, L. Clarisse, M. George, J. Hadji-Lazaro, H. Herbin, D. Hurtmans, M. Pommier, A. Razavi, S. Turquety, C. Wespes and P.-F. Coheur (2009), Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/MeOp sounder, *Atmos. Chem. Phys*, 9, 6041-6054.
- Coale, K. H., S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, K. S. Johnson and R. T. Barber (1996), Control of community growth and export production by upwelled iron in the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, 379, 621-624.
- Colin, J.-L., Jaffrezo, J.-L., and Gros, J. M. (1990), Solubility of major species in precipitation: factors of variation, *Atmos. Environ.*, 24A, 537-544, doi: 10.1016/0960-1686(90)90008-B.
- Compton, J. S., R. A. White and M. Smith (2003), Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid terrain in the Western Cape, South Africa, *Chemical Geology*, 201, 239-255, doi : 10.1016/S0009-2541(03)00239-0.
- Crutzen, P. J., and E. F. Stoermer (2000), The « Anthropocene », *IGBP Newsletter*, 41, 17-18.
- Dejonghe, L., B. Darras, G. Hughes, P. Muchez, J. S. Scoates, D. Weis (2002), Isotopic and fluid-inclusion constraints on the formation of polymetallic vein deposits in the central Argentinian Patagonia, *Mineralium Deposita*, 37, 158-172, doi : 10.1007/s00126-001-0225-8.

- Denman, K., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U.Lohmann, S Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang (2007), Coupling between changes in the climate system and biogeochemistry, in *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group 1 to the Fourth Assessment*, ed. DQS Solomon, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 499-587.
- Desboeufs, K. V., Losno, R., and Colin, J.-L. (2001), Factors influencing aerosol solubility during cloud processes, *Atmos. Environ.*, 35, 3529-3537, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00472-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00472-6).
- Desboeufs K. V., Losno R., Collin J. L. (2003), Figures of merit of pneumatic and ultrasonic sample introduction systems in inductively coupled Plasma-multichannel-based emission spectrometry in an ultra-clean environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 567-573.
- Desboeufs, K. V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J. L., and Ausset, P. (2005), Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter, *Chemosphere*, 58,195-203, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.02.025, 2005.
- Doe, B. R. (1970), Lead isotopes, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Donat, J. R. and K. W. Bruland (1995), Trace metals in the oceans, Chapter 11 in E. Steinnes and B. Salbu (Eds.), *Trace Elements in Natural Waters*, CRC Press, Boca Raton, FLA, 302p.
- Draxler, R.R., and Rolph, G.D. (2012), HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Duce, R., and Tindale, N. W. (1991), Chemistry and biology of iron and other trace metals, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1715-1726.
- Duce, R., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Ménard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast, and M. Zhou (1991), The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 193-259, doi:10.1029/91GB01778.
- Duflot, V., B. Dils, J. L. Baray, M. De Mazière, J. L. Attié, G. Vanhaelewyn, C. Senten, C. Vigouroux, G. Clain and R. Delmas (2010), Analysis of the origin of the distribution of CO in the subtropical southern Indian Ocean in 2007, *Journal of Geophysical Research*, 115, D22106,doi : 10.1029/2010JD013994.
- Dulac, F., P. Chazette, L. Gomes, B. Chatenet, H. Berger, and J.M. Vinicula Dos Santos (2001), A method for aerosol profiling in the lower troposphere with coupled scatter and meteorological rawinsondes and first data from the tropical Atlantic off Sahara, *J. Aerosol Sci.*, 32, 1069-1086, issn: 0021-8502.
- Edwards, R., and Sedwick, P. (2001), Iron in East Antarctic snow: Implications for atmospheric iron deposition and algal production in Antarctic waters, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3907-3910, doi:10.1029/2001GL012867.
- Edwards, D. P., L. W. Emmons, J. C. Gille, A. Chu, J.-L. Attié, L. Giglio, S. W. Wood, J. Haywood,

- M. N. Deeter, S. T. Massie, D. C. Ziskin and J. R. Drummond (2006a), Satellite-observed pollution from Southern Hemisphere biomass burning, *Journal of Geophysical Research*, 111, D14312, doi : 10.1029/2005JD006655.
- Edwards, D. P., G. Pétron, P. C. Novelli, L. K. Emmons, J. C. Gille, and J. R. Drummond (2006b), Southern Hemisphere carbon monoxide interannual variability observed by Terra/Measurement of Pollution in the Troposphere (MOPITT), *Journal of Geophysical Research*, 111, D16303, doi : 10.1029/2006JD007079.
- Efron B. (1979), Bootstrap Methods: Another Look at the Jackknife. *The Annals of Statistics* 7 (1): 1–26.
- Ellwood, M. J., P. W. Boyd and P. Sutton (2008), Winter-time dissolved iron and nutrient distributions in the Subantarctic Zone from 40-52S; 155-160E, *Geophysical Research Letters*, 35, L11604, doi: 10.1029/2008GL033699.
- Erel, Y., A. Véron and L. Halicz (1997), Tracing the sources of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 4495-4505.
- Erickson-III, D.J., J.L. Hernandez, P. Ginoux, W.W. Gregg, C. McClain, and J. Christian (2003), Atmospheric iron delivery and surface ocean biological activity in the Southern Ocean and Patagonian region, *Geophysical Research Letter*, 30, doi:10.1029/2003GL017241.
- Etheridge, D. M., L. P. Steele, R. L. Langenfelds, R. J. Francey, J.-M. Barnola, V. I. Morgan (1996), Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO<sub>2</sub> over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn, *Journal of Geophysical Research*, 101, 4115-4128.
- Ezat, U., and F. Dulac (1995), Granulométrie des aérosols minéraux à l'île d'Amsterdam et retombées sèches dans l'Océan Indien Austral, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 320, serie IIa, 9-14, issn:1251-8050.
- Falkowski, P.G., R. T. Barber, V. Smectacek (1998), Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production, *Science*, 281, 200-206.
- Fan, S.-M., W. J. Moxim and H. Levy II (2006), Aeolian input of bioavailable iron to the ocean, *Geophysical Research Letters*, 33, L07602, doi: 10.1029/2005GL024852.
- Feinberg, M.: Labo-stat – Guide de validation des méthodes d'analyse, Lavoisier, 361p, 2009.
- Feng, J.-L., Z.-G. Hu, J.-T. Ju, L.-P. Zhu (2011), Variations in trace elements (including rare earth element) concentrations with grain sizes in loess and their implications for tracing the provenance of eolian deposits, *Quaternary International*, 236, 116-126, doi : 10.1016/j.quaint.2010.04.024.
- Finnigan™ ELEMENT GD Hardware Manual (2005).
- Fishman, J., J. A. Al-Saadi, D. O. Neil, J. K. Creilson, K. Severance, L. W. Thomason and D. R. Edwards (2008), Satellite remote sensing of atmospheric pollution : The far-reaching impact of burning in southern Africa, *Remote Sensing of Fire: Science and Application*. Edited by Hao, Wei Min. Proceedings of the SPIE, Volume 7089, article id. 708903, pp.
- François, F., W. Maenhaut, J.L. Colin, R. Losno, M. Schulz and T. Stahlschmidt (1995), Intercomparison of elemental concentrations in total and size-fractionated aerosol collected during the Mace Head experiment, april 1991, *Atmospheric Environment*, 29, 7, 837-849.
- Fung, I. Y., Meyn, S. K., Tegen, I., Doney, S. C., John, J. G., and Bishop, J. K. B. (2000), Iron supply and demand in the upper ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, 14, 281-295.

- Gaiero, D. M., P. J. Depetris, J.-L. Probst, S. M. Bidart, L. Leleyter (2004), The signature of river- and wind-borne materials exported from Patagonia the the southern latitudes : a view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations, *Earth and Planetary Science Letters*, 219, 357-376, doi : 10.1016/S0012-821X(03)00686-1.
- Gaillardet, J., B. Dupré, C. J. Allègre, P. Négrel (1997), Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin, *Chemical Geology*, 142, 141-173.
- Gao, Y., S.-M. Fan, and J.L. Sarmiento (2003), Aeolian iron input to the ocean through precipitation scavenging: A modelling perspective and its implication for natural iron fertilization in the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 108(D7), 4221, doi:10.1029/2002JD900725.
- Gasso, S. A. Stein, F. Marino, E. Castellano, R. Udisti and J. Ceratto (2010), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8287-8303, doi : 10.5194/acp-10-8287-2010.
- Gatz, D. F. and L. C. Chu (1986), Metal solubility in atmospheric deposition. In *Toxic Metals in the Atmosphere*, pp. 355-391, John Wiley, New York.
- Gautier, I., D. Weis, J.-P. Mennessier, P. Vidal, A. Giret and M. Loubet (1990), Petrology and geochemistry of the Kerguelen Archipelago basalts (South Indian Ocean) : evolution of the mantle sources from ridge to intraplate position, *Earth and Planetary Science Letters*, 100, 59-76.
- George, M., C. Clerbaux, D. Hurtmans, S. Turquety, P.-F. Coheur, M. Pommier, J. Hadji-Lazaro, D. P. Edwards, H. Worden, M. Luo, C. Rinsland and W. McMillan (2009), Carbon monoxide distributions from the IASI/METOP mission : evaluation with other space-borne remote sensors, *Atmos. Chem. Phys*, 9, 8317-8330.
- Gieray, R., Wieser, P., Engelhardt, T., Swietlicki, E., Hansson, H. C., Mentes, B., Orsini, D., Martinsson, B., Svenningsson, B., Noone, K. J., and Heintzenberg, J. (1997), Phase partitioning of aerosol constituents in clouhttp://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00298-1d based on single-particle and bulk analysis, *Atmos. Environ.*, 31, 2491-2502.
- Gillette, D. A. and T. R. Walker (1977), Characteristics of airborne particules produced by wind erosion of sandy soil, high plains of west Texas, *Soil sci.*, 123, 97-110.
- Gillette, D. A. (1979), Environmental factors affecting dust emission by wind erosion, in *Saharan Dust*, edited by C. Morales, pp 71-94, John Wiley, New York, 1979.
- Ginoux, P., M. Chin, I. Tegen, J. M. Prospero, B. Holben, O. Dubovik and S.-J. Lin (2001); Sources and distributions of dust aerosols simulaed with the GICART model, *Journal of Geophysical Research*, 106, 20,255-20,273.
- Gomes, L., G. Bergametti, F. Dulac, U. Ezat (1990), Assessing the actual size distribution of atmospheric aerosols collected with a cascade impactor, *Journal of Aerosol Science*, Volume 21, Issue 1, Pages 47-51,53-59, ISSN 0021-8502, doi: 10.1016/0021-8502(90)90022-P.
- Gomes, L., G. Bergametti, G. Coudé-Gaussen and P. Rognon (1990), Submicron Desert Dusts : A Sandblasting Process, *Journal of Geophysical Research*, 95, 13,927-13,935.
- Greaves, M. J., H. Elderfield and E. R. Sholkovitz (1999), Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean, *Marine Chemistry*, 68, 31-38.
- Gruber, N., M. Gloor, S. E. Mikaloff Fletcher, S. C. Doney, S. Dutkiewicz, M. J. Follows, M. Gerber, A. R. Jacobson, F. Joos, K. Lindsay, D. Menemenlis, A. Mouchet, S. A. Müller, J. L. Sarmiento, T. Takahashi (2009), Oceanic sources, sink, and transport of atmospheric CO<sub>2</sub>,



- Global Biogeochemical Cycles*, 23, GB1005, doi : 10.1029/2008GB003349.
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J.-M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu J., and Keyse, S.(1997), Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwester Medierranean, *Deep-Sea Res. II*, 44, 655-674, doi: 10.1016/S0967-0645(97)88508-6.
- Guieu, C., F. Dulac, K. Dsboeufs, T. Wagener, E. Pulido-Villena, F. Louis, C. Ridame, S. Blain, C. Brunet, E. Bon Nguyen, S. Tran, M. Labiadh, and J.-M. Dominici (2010), Large clean mesocoms and stimulated dust deposition : a new methodology to investigate responses of marine oligotrophic ecosystems to atmospheric inputs, *Biogeosciences*, 7, 2765-2784.
- Han, Q., J. K. Moore, C. Zender, C. Measures, and D. Hydes (2008), Constraining oceanic dust deposition using surface ocean dissolved Al, *Global Biogeochemical Cycles*, 22, doi: 10.1029/2007/GB002975.
- Hand, J.L., Mahowald, N. M., Chen, Y., Siefert, R. L., Luo, C., Bubrananiam, A., and Fung, I. (2004), Estimates of atmosphérique-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications, *J. Geophys. Res.*, 109, D17205, doi: 10.1029/2004JD004575.
- Heimburger, A., Losno, R., Triquet, S., Dulac F., and Mahowald, N. M. (2012a), Direct measurements of atmospheric iron, cobalt and aluminium-derived dust deposition at Kerguelen Islands, *Global Biogeochem. Cy.*, 26, GB4016, doi: 10.1029/2012GB004301.
- Heimburger, A., Tharaud, M., Monna, F., Losno, R., Desboeufs, K., and Bon Nguyen, E. (2012b), SLRS-5 Elemental Concentrations of Thirty-Three Uncertified Elements Deduced from SLRS-5/SLRS-4 Ratios, *Geostand. Geoanal. Res.*, 37, 77-85, doi: 10.1111/j.1751-908X.2012.00185.x.
- Heimburger, A., R. Losno, S. Triquet, E. Bon Nguyen (2013), Atmospheric deposition fluxes of 26 elements over the Southern Indian Ocean : Times series on Kerguelen and Crozet Islands, *Global Biogeochem. Cy.*, doi : 10.1002:gbc.20043.
- Heimburger, A., R. Losno, and S. Triquet (2013), Solubility of iron and other trace elements in rainwater collected on Kerguelen Islands (South Indian Ocean), *Biogeoscience*, in review.
- Henderson, P. (1984), Rare earth element geochemistry : Developments in Geochemistry, vol. 2 Elsevier, Amsterdam, 510 pp.
- Holm S. (1979), A simple sequentially rejective multiple test procedure. *Scandinavian Journal of Statistics*, 6, 65-70.
- Houghton, J. T., Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, C. A. Johnson (2001), *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Cambridge University Press, Cambridge, 881 pp.
- Huang, S., R. Arimoto, K. A. Rahn (1996), Changes in atmospheric lead and other pollution elements at Bermuda, *Journal of Geophysical Research*, 101, D15, 21,033-21,040.
- Huneus, N., Schulz, M., Balkanski, Y., Griesfeller, J., Kinne, S., Prospero, J., Bauer, S., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Grini, A., Horowitz, L., Koch, D., Krol, M.C., Landing, W., Liu, X., Mahowald, N., Miller, R., Morcrette, J.-J., Myhre, G., Penner, J., Perlwitz, J., Siter, P., Takemura, T., Zender, C. (2011) Global dust model intercomparison in AEROCOM, *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1-36, doi:10.5194/acp-11-7781-2011.

- Hurtmans, D., P.-F. Coheur, C. Wespes, L. Clarisse, O. Scharf, C. Clerbaux, J. Hadji-Lazaro, M. George, S. Turquety (2012), FORLI radiative transfer and retrieval code for IASI, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Tranf.*, 113, 11, 1391-1408.
- Hsu, S.-C., Wong, G. T. F., Gong, G.-C., Shiah, F.-K., Huang, Y.-T., Kao, S.-J., Tsai, F., Lung, S.-C. C., Lin, F.-J., Lin, I.-I., Hung, C.-C., and Tseng, C.-M. (2010), Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea, *Mar. Chem.*, 120, 116-127, doi: 10.1016/j.marchem.2008.10.003.
- IPCC (2007), Bilan 2007 des changements climatiques: rapport de synthèse, Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième rapport d'évolution de Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (Équipe de rédaction principale, Pauchauri R. K. et Reisinger A.) Genève, Suisse.
- Ito, A. (2012), Contrasting the Effect of Iron Mobilization on Soluble Iron Deposition to the Ocean in the Northern and Southern Hemispheres, *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 90A, 167-188, doi: 10.2151/jmsj.2012-A09.
- Jacques, Guy (2006), Ecologie du plancton, Editions TEC&DOC, Lassay-les Châteaux, France.
- Jickells, T. D., Davies, T. D., Tranter, M., Landsberger, S., Jarvis, K., and Abrahams, P. (1992), Trace elements in snow samples from Scottish Highlands: sources and dissolved/particulate distributions, *Atmos. Environ.*, 26A, 393-401, doi: 10.1016/0960-1686(92)90325-F.
- Jickells, T.D., and L. Spokes (2001), Atmospheric iron inputs to the ocean, in *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*, edited by D. A. Turner and K. A. Hunter and Hunter, pp. 85-121, John Wiley, Hoboken, NJ.
- Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J. J., Boyd, P. W., Duce, R. A., Hunter, K. A., Kawahata, H., Kubilay, N., LaRoche, J., Liss, P. S., Mahowald, N., Prospero, J. M., Ridgwell, A. J., Tegen, I., and Torres, R. (2005), Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate, *Science*, 308, 67-71, doi: 10.1126/science.1105959.
- Johnson, M. S., N. Meskhidze, V. P. Kiliyanpilakkil and S. Gasso (2011), Understanding the transport of Patagonian dust and its influence on marine biological activity in the South Atlantic Ocean, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2487-2502, doi : 10.5194/acp-11-2487-2011.
- Journet, E., Desboeufs, K. V., Caquineau, S., and Colin, J.-L. (2008), Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L07805, doi: 10/1029/2007/GL031589.
- Kalnay, E., Kanamitsu, M., Kistler, R., Collins, W., and others. (1996), The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 77 (3), 437-471, doi:10.1175/1520-0477(1996).
- Katarina R.K., Oshima M., Motomizu S. (2009), On-line collection/concentration and determination of transition and rare-earth metals in water samples using Multi-Auto-Pret system couple with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta*, 78, 1043-1050.
- Kieber, R. J., K. Williams, J. D. Willey, S. Skrabal, and G. B. Avery (2001), Iron speciation in coastal rainwater: Concentration and deposition to sea-water, *Mar. Chem.*, 73, 83 – 95.
- Kieber, R. J., Willey, J. D., and Avery Jr., G. B. (2003), Temporal variability of rainwater iron speciation at the Bermuda Atlantic Time Series Station, *J. Geophys. Res.*, 108, n° C8, 3277, doi: 10.1029/2001JC001031.

- Krachler M., Zheng J., Fisher D., Shotyk W. (2005), Analytical procedures for improved trace element detection limits in polar ice from Arctic Canada using ICP-SMS. *Analytica Chimica Acta*, 530, 291-298.
- Kritz, M. A., J.-C. L. Roulley, and E.F. Danielsen (1990), The China Clipper—fast advective transport of radon-rich air from the Asian boundary layer to the upper troposphere near California, *Tellus*, 42B, 46-61, doi:10.1034/j-1600-0889.1990.00007.x.
- Kruskal, W. H. and W. A. Wallis (1952), Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis, *Journal of the American Statistical Association*, 47, 260, 583-621.
- Kylander, M. E., J. Klaminder, R. Bindler, D. J. Weiss (2010), Natural lead isotope variations in the atmosphere, *Earth and Planetary Science Letters*, 290, 44–53.
- Laj, P., et al. (1997), Distribution of Ca, Fe, K, and S between soluble and insoluble material in the Greenland Ice Core Project ice core, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26,615 – 26,623.
- Laveuf, C. and S. Cornu (2009), A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenic processes, *Geoderma*, 154, 1-12, doi: 10.1016/j.geoderma.2009.10.002.
- Lawrence M.G., Greig A., Collerson K.D., Kamber B.S. (2006), Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS. *Applied Geochemistry*, 21, 839-848.
- Le Quéré, C., C. Rödenbeck, E. T. Buitenhuis, T. J. Conway, R. Langenfelds, A. Gomez, C. Labuschagne, M. Ramonet, T. Nakazawa, N. Metz, N. Gillett, M. Heimann (2007), Saturation of the Southern Ocean CO<sub>2</sub> Sink Due to Recent Climate Change, *Science*, 316, 1735\_1738, doi: 10.1126/science.1136188.
- Levin, I. And V. Heshaimer (1996), Refining of Atmospheric Transport Model Entries by the Globally Observed Passive Tracer Distribution of 85Krypton and Sulfur Hexafluoride (SF<sub>6</sub>), *J. Geophys. Res.*, 101, D11, 16,745-16,755.
- Li, F., P. Ginoux, and V. Ramaswamy (2008), Distribution, transport, and deposition of mineral dust in the Southern Ocean and Antarctica: Contribution of major sources, *Journal of Geophysical Research*, 113, D10207, doi: 10.1029/2007JD009190.
- Lim, B. and T. D. Jickells (1990), Dissolved particulate and acid-leachable trace metal concentrations in north Atlantic precipitation collected on the global change expedition, *Global Biogeochem. Cycles*, 4, 445-458.
- Lim, B., Jickells, T. D., Colin, J.-L., and Losno, R. (1994), Solubilities of Al, Pb, Cu, and Zn in rain sampled in the marine environment over the North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea, *Global Biogeochem. Cy.*, 8, 349-362, doi: 10.1029/94GB01267.
- Losno, R., Bergametti, G. and Buat-Mdnard P. (1988), Zinc partitioning in Mediterranean rainwater, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 1389-1392.
- Losno, R. (1989), Chimie d'éléments minéraux en trace dans les pluies méditerranéennes, Ph.D. Thesis; Université de Paris 7.
- Losno, R. G. Bergametti, P. Carlier and G. Mouvier (1991), Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species, *Atmospheric Environment*, 25A, 763-770.
- Losno, R., Colin, J.-L., Lebris, N., Bergametti, G., Jickells, T., and Lim, B. (1993), Aluminium solubility in rainwater and molten snow, *J. Atmos. Chem.*, 17, 29-43, doi: 10.1007/BF00699112.

- Lottermoser, B. G. (2009), Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application of fertilisers, North Queensland, Australia : geochemical and Pb, Sr and U isotopic compositions, *Australian Journal of Soil Research*, 47, 311-320.
- Luo C., N. M. Mahowald, and J. del Corral (2003), Sensitivity study of meteorological parameters on mineral aerosol mobilization, transport, and distribution, *Journal of Geophysical Research*, 108(D15), 4447, doi: 10.1029/2003JD003483.
- Lutgens, E.J., and F. K. Tarbuck (2000), *Essentials of Geology*, 7<sup>th</sup> edn. Prentice Hall, New York.
- Mackie, D. S., P. W. Boyd, G. H. McTainsh, N. W. Tindale, T. K. Westberry, K. A. Hunter (2008), Biogeochemistry of iron in Australian dust : From eolian uplift to marine uptake, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9, 3, Q03Q08, doi : 10.1029/2007GC001813.
- Mamane, Y. (1988), Estimate of municipal refuse incinerator contribution to Philadelphia aerosol-I. Source analysis. *Atmospheric Environment* 22, 2411–2418, doi: 10.1016/0004-6981(88)90473-8.
- Mahowald, N. M., P. J. Rasch, B. E. Eaton, S. Whittlestone, and 151. Prinn (1997), Transport of <sup>222</sup>Rn to the remote troposphere using the Model of Atmospheric Transport and Chemistry and assimilated winds from ECMWF and the National Center for Environmental Prediction/NCAR, *Journal of Geophysical Research*, 102(D23), 28,139–28,151, doi:10.1029/97JD02084.
- Mahowald, N. M., K. Kohfeld, M. Hansson, Y. Balkanski, S. Harrison, C. Prentice, M. Schulz, H. Rodhe (1999), Dust sources and deposition during the last glacial maximum and current climate : A comparison of model results with paleodata from ice cores and marine sediments, *Journal of Geophysical Research*, 104, 15895-15916.
- Mahowald, N. M., C. Luo and J. del Corral (2003), Interannual variability in atmospheric mineral aerosols from a 22-year model simulation and observational data, *Journal of Geophysical Research*, 108, 4352, doi:10.1029/2002JD002821.
- Mahowald, N.M., A.R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, R.A. Duce, T.D. Jickells, N. Kubilay, J.M. Prospero, and I. Tegen (2005), Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 19, GB4025, doi:10.1029/2004GB002402.
- Mahowald, N.M (2007), Anthropocene changes in desert area: Sensitivity to climate model predictions, *Geophysical Research Letters*, 34, L18817, doi:10.1029/2007GL030472.
- Mahowald, N.M., S. Engelstaedter, C. Luo, A. Sealy, P. Artaxo, C. Benitez-Nelson, S. Bonnet, Y. Chen, P.Y. Chuang, D.D. Cohen, F. Dulac, B. Herut, A. M. Johansen, N. Kubilay, R. Losno, W. Maenhaut, A. Paytan, J.M. Prospero, L.M. Shank, and R.L. Siefert (2009), Atmospheric iron deposition: global distribution, variability, and human perturbations, *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 1, 245-278, doi:10.1146/annurev/marine.010908.163727.
- Mahowald, N.M., D. Ward, S. Kloster, M. Flanner, C. Heald, N. Heavens, P. Hess, J.-F. Lamarque, P. Chuang (2011), Aerosol impacts on climate and biogeochemistry, *Annual Reviews of Environment and Resources*, 36:45-74, doi: 10.1146/annurev-environ-042009-094507.
- Marques de Sá J. P. (2007), Applied Statistics Using SPSS, STATISTICA, MATLAB and R © Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 520 pp.
- Marticorena, B. And G. Bergametti (1995), Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil-derived dust emission scheme, *Journal of Geophysical Research*, 100, 16,415-14,430.

- Martin, J. H. (1990), The iron hypothesis, *Paleoceanography* 5, 1-13.
- Martin, J. H., R. Gordon, and S. E. Fitzwater (1991), The case for iron, *Limnol. Oceanogr.*, 36, 1793-1802.
- Martin, J. H., K. H. Coale; K. S. Johnson; S. E. Fitzwater; R. M. Gordon; S. J. Tanner; C. N. Hunter; V. A. Elrod; J. L. Novicki; T. L. Coley; R. T. Barber; S. Lindley; A. J. Watson; K. Van Scoy; C. S. Law; M. I. Liddicoat; R. Ling; T. Stanton; J. Stockel; C. Collins; A. Anderson; R. Bidigare; M. Ondrusek; M. Latasa; F. J. Millero; K. Lee; W. Yao; J. Z. Zhang; G. Friedrich; C. Sakamoto; F. Chavez; K. Buck; Z. Kolber; R. Greene; P. Falkowski; S. W. Chisholm; F. Hoge; R. Swift; J. Yungel; S. Turner; P. Nightingale; A. Hatton; P. Liss; N. W. Tindale (1994), Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, 341, 123-129.
- Martinez-Garcia, A., Rosell-Mele, A., Jaccard, S.L., Geibert, W., Sigman, D.M., and Haug, G.H. (2011), Southern Ocean-climate coupling over the past four million years, *Nature*, 476, doi: 10.1038/nature10310.
- McInnes, L.M., D. S. Covert, P. K. Quinn and M. S. Germani (1994), Measurements of chlorine depletion and sulfur enrichment in individual sea-salt particles collected from the remote marine boundary layer, *Journal of Geophysical Research*, 99, 8257-8268, doi:10.1029/93JD03453.
- Measures, C. I., and S. Vink (2000), On the use of dissolved aluminium in surface waters to estimate dust deposition to ocean, *Global Biogeochemical Cycles.*, 14(1), 317-327, doi:10.1029/1999GB001188.
- Middag, R., de Baar, H. J. W., Laan, P., Cai, P. H., van Ooijen, J. C. (2011), Dissolved manganese in the Atlantic sector of the Southern Ocean, *Deep-Sea Res. II*, 58, 2661-2677, doi: 10.1016/j.drs2.2010.10.043.
- Monna, F., M. Poujol, R. Losno, J. Dominik, H. Annegarn, H. Coetzee (2006), Origin of atmospheric lead in Johannesburg, South Africa, *Atmospheric Environment*, 40, 6554-6566, doi : 10.1016/j.atmosenv.2006.05.064.
- Morel, F. M., Hudson, R. J. M., and Price, N. M. (1991), Limitation of productivity by trace metals in the sea, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1742-1755, doi: 10.4319/lo.1991.36.8.1742.
- Morel, F. M. M., and Price, N. M. (2003), The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans, *Science*, 300, 944-948, doi: 10.1126/science.1083545.
- Morton, P. L., W. M. Landing, S.-C. Hsu, A. Milne, A. M. Aguilar-Islas, A. R. Baker, A. R. Bowie, C. S. Buck, Y. Gao, S. Gichuki, G. M. Hastings, M. Hatta, A. M. Johansen, R. Losno, C. Mead, M. D. Patey, G. Swarr, A. Vandermark, L. M. Zamora (2013), Methods for the sampling and analysis of marine aerosols: results from the 2008 GEOTRACES aerosol intercalibration experiment, *Limnol. Oceanogr. - Meth.*, 11, 62-78, doi: 10.4319/lom.2013.11.62.
- Moxim, W.J., S.-M. Fan, and H. Levy II (2011), The meteorological nature of variable soluble iron transport and deposition within the North Atlantic Ocean basin, *Journal of Geophysical Research*, 116, D03203, doi:10.1029/2010JD014709.
- Nightingale, P. D. (2009), Air-Sea Gas Exchange, in *Surface Ocean – Lower Atmosphere Processes*, editors : C. Le Quéré and E. S. Saltzman, American Geophysical Union, Washington DC.
- Nesbitt, H. W. (1979), Mobility and fractionation of Rare Earth Elements during weathering of a

- granodiorite, *Nature*, 279 (5710), 206-210.
- Okin, G. S., A. R. Baker, I. Tegen, N. M. Mahowald, F. J. Dentener, R. A. Duce, J. N. Galloway, K. Hunter, M. Kanakidou, N. Kubilay, J. M. Prospero, M. Sarin, V. Surapipith, M. Uematsu and T. Zhu (2011), Impacts of atmospheric nutrient deposition on marine productivity : Roles of nitrogen, phosphorus, and iron, *Global Biogeochemical Cycles*, 25, GB2022, doi : 10.1029/2010GB003858.
- Ooki, A., M. Uematsu, K. Miura and S. Nakae (2002), Sources of sodium in atmospheric fine particles, *Atmospheric Environment*, 36, 4367-4374, doi:10.1016/S1352-2310(02)00341-2.
- Ozsoy, T., and A. C. Saydam (2001), Iron speciation in precipitation in the north-eastern Mediterranean and its relationship with Sahara dust, *J. Atmos. Chem.*, 40, 41 – 76.
- Paris, R., Desboeufs, K. V., Formenti, P., Nava, S., and Chou, C. (2010), Chemical characterisation of iron in dust and biomass burning aerosols during AMMA-SOP0/DABEX: implication for iron solubility, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4273-4282, doi:10.5194/acp-10-4273-2010.
- Paris, R., Desboeufs, K. V., and Journet, E. (2011), Variability of dust iron solubility in atmospheric waters: investigation of the role of oxalate organic complexation, *Atmos. Chem. Phys.*, 45, 5510-5517, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.08.068.
- Planquette, H., P. J. Statham, G. R. Fones, M. A. Charette, C. M. Moore, I. Salter, H. Nédélec, S. L. Tayloy, M. French, A. R. Baker, N. Mahowald, T. D. Jickells (2007), Dissolved iron in the vicinity of the Crozet Islands, Southern Ocean, *Deep-Sea Research II*, 54, 1999-2012.
- Price, N. M., and F. M. M. (1990), Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom, *Nature*, 344,658-660.
- Price, N. M., and F. M. M. Morel (1991), Colimitation of phytoplankton growth by nickel and nitrogen, *Limnol. Oceanogr.*, 36(6), 1071-1077, doi: 10.4319/lo.1991.36.6.1071.
- Prospero, J. M. (1996), The atmospheric transport of particules to the ocean, in *Particules Flux in The Ocean*, edited by V. Ittekkot et al., pp. 19-52, John Wiley, New York.
- Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S.E., and Gill, T.E. (2002), Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 TOMS absorbing aerosol product, *Rev. Geophys.*, 40, doi: 10.1029/2000RG000095.
- Pruppacher, H.R., and Jaenicke, R. (1995), Processing of water-vapor and aerosols by atmospheric clouds, a global estimate, *Atmos. Res.*, 38, 283-295, [http://dx.doi.org/10.1016/0169-8095\(94\)00098-X](http://dx.doi.org/10.1016/0169-8095(94)00098-X).
- R Development Core Team (2011), R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.
- Rajot, J.-L., A. A. Touré, K. Desboeufs, P. Formenti, B. Marticorena, M. Sow (2012), Le cycle es aérosols terrigènes au Sahel: ce qu'AMMA nous a appris, *La Météorologie*, Oct. 2012, 33-40.
- Rasch P.J., W. Collins, B.E. Eaton (2001), Understanding the Indian ocean experiment (INDOEX) aerosol distributions with an aerosol assimilation, *Journal of Geophysical Research*, 106:7337–55. doi:10.1029/2000JD900508.
- Redfield, A. C., B. H. Ketchum, F. A. Richards (1963), The influence of organisms on the composition of sea-water, In: N. M. Hill, *The seas*, v2, The composition of sea-water and

- comparative and descriptive oceanography, Wiley Intersciences, 26-28.
- Ridgwell, A. J. (2002), Dust in the Earth system: the biogeochemical linking of land, air and sea, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 360, 2905-2924, doi: 10.1098/rsta.2002.1096.
- Rodushkin I., Nordlund P., Engström E. and Baxter D.C. (2005), Improved multi-elemental analyses by inductively couple plasma-sector field mass spectrometry through methane addition to the plasma. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 1250-1255.
- Rolph, G.D. (2012), Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Sabine, C. L., R. A. Feely, N. Gruber, R. M. Key, K. Lee, J. L. Bullister, R. Wanninkhof, C. S. Wong, D. W. R. Wallace, B. Tilbrook, F. J. Millero, T. H. Peng, A. Kozyr, T. Ono, A. F. Rios (2004), The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>, *Sciences*, 305, 367-371.
- Saito, M.A., Moffett, J.W., Chisholm, S.W., and Waterbury, J.B. (2002), Cobalt limitation and uptake in *Prochlorococcus*, *Limnol. Oceanogr.*, 47, 1629-1636, doi: 10.4319/lo.2002.47.6.1629.
- Saito M.A., and J.W. Moffett (2004), Cobalt and nickel in the Peru upwelling region: A major flux of cobalt utilized as a micronutrient, *Global Biogeochemical Cycles*, 18, GB4030, doi:10.1029/2003GB002216.
- Sarmiento, J. L., Hughes, T. M. C., Stouffer, R. J., and Manabe, S. (1998), Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming, *Nature*, 393, doi:10.1038/30455.
- Sarthou, G., A. R. Baker, S. Blain, E. P. Achterberg, M. Boye, A. R. Bowie, P. Croot, P. Laan, H. J. W. de Baar, T. D. Jickells, P. J. Worsfold (2003), *Deep-sea Research I*, 50, 1339-1352, doi : 10.1016/S0967-0637(03)00126-2.
- Schlitzer, R. (2000), Applying Adjoint Method for Biogeochemical Modeling: Export of Particulate Organic Matter in the World Ocean, *Geoph. Monog. Series.*, 107-124.
- Schulz, M., J. M. Prospero, A. R. Baker, F. Demeter, L. Ickes, P. S. Liss, N. M. Mahowald, S. Nickovic, C. P. Garcia-Pando, S. Rodriguez, M. Sarin, I. Tegen, R. A. Duce (2012), Atmospheric Transport and Deposition of Mineral Dust to the Ocean: Implications for Research Needs, *Environmental Science and Technology*, in press, doi:10.1021/es300073u
- Segard, M., A. Bézos and C. La (2011), Petrology and geochemistry of Crozet hotspot alkali basalts : evaluation of the source mineralogy, Abstract V51E-2559 presented at 2011 Fall Meeting, AGU, San Francisco, Calif., 5-9 Dec.
- Settle, D.M. and C. C. Patterson (1991), Eolian inputs of lead to the South Pacific via rain and dry deposition from industrial and natural sources, *Geochim. Cosmochim. Acta, Spec. Pub.*, n°3 (eds. H. P. Taylor J. R. O'Neil and I. R. Kaplan), 285-294.
- Shao, Y. and M. R. Raupach (1993), Effect of Saltation Bombardment on the Entrainment of dust by Wind, *Journal of Geophysical Research*, 98, 12,719-12,726.
- Shao, Y., K.-H. Wyrwoll, A. Chappell, J. Huang, Z. Lin, G. H. McTainsh, M. Mikami, T. Y. Tanaka, X. Wang, S. Yoon (2011), *Aeolian Research*, 2, 181-204, doi : 10.1016/j.aeolian.2011.02.001.
- Shi, Z., Krom, M. D., Jickells, T. D., Bonneville, S., Carslaw, K. S., Mihalopoulos, N., Baker, A. R., Benning, L. G. (2012), Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: A review, *Aeolian Res.*, 5, 21-42, doi:

10.1016/j.aeolia.2012.03.001.

- Sholkovitz, T. M. and R. Arimoto (1993), Rare Earth Element Composition of Precipitation, Precipitation Particles, and Aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 98, 20,587-20,599.
- Siefert, R. L., Johansen, A. M., and Hoffmann, M. R. (1999), Chemical characterization of ambient aerosol collected during the south-west monsoon and inter-monsoon seasons over the Arabian Sea: Labile-Fe(II) and other trace metals, *J. Geophys. Res.*, 104, 3511 – 3526, doi: 10.1029/1998JD100067.
- Slinn, S.A., and Slinn, W. (1980), Predictions for particle deposition on natural waters, *Atmos. Environ.*, 14, 1013-1016, doi: 10.1016/0004-6981(80)90032-3.
- Smectacek, V., P. Assmy, J. Henjes (2004), The role of grazing in the structuring Southern Ocean pelagic ecosystems and bioeochemical cycles, *Antarctic Sciences*, 16, 541-558, doi : 10.1017/S0954102004002317.
- Soderberg, K., and J. S. Compton (2007), Dust as a nutrient source for fynbos ecosystems, South Africa, *Ecosystems*, 10, 550-561.
- Soyol-Erdene T.-O., Huh Y., Hong S., Hwang H.J. and Do Hur S. (2011), Quantification of Ultra Trace Levels of Pt, Ir and Rh in Polar Snow and Ice Using ICP-SFMS Coupled with a Pre Concentration and Desolvation Nebulization System. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32, 2105-2108.
- Taylor, S.R. (1964), Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285, doi:10.1016/0016-7037(64)90129-2.
- Taylor, S.R. and S.M. McLennan (1985), *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Oxford, Black-well Scientific Publishing 312, Oxford, 460pp.
- Tegen, I. And I. Fung (1994), Modeling of mineral dust in the atmosphere Sources, transport, and optical thickness, *Journal of Geophysical Research*, 99, 22,897-22,914.
- Tegen, I., S.P. Harrison, K. Kohfeld, I.C. Prentice, M. Coe, and M. Heimann (2002), Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: Results from model study, *Journal of Geophysycal Research*, 107, 4576, doi: 10.1029/2001JD000963.
- Theodosi, C., Markaki, Z., Tselepides, A., and Mihalopoulos, N.(2010), The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the eastern Mediterranean seawater, *Mar. Chem.*, 120, 154-163, doi: 10.1016/j.marchem.2010.02.003.
- Thurman, H.V., 1994. *Introductory Oceanography, 7th Edition*. Maxwell Macmillan, Canada, Inc., pp. 148, ISBN 0-02-420811-6.
- Tyler, G. (2004), Rare Earth elements in soil and plant systems – A review, *Plant and Soil*, 267, 191-206.
- Tyson, P. D., M. Garstang, R. Swap, P. Kallberg, M. Edwards (1996), An Air Transport Climatology for Subtropical Southern Africa, *International Journal of Climatology*, 16, 265-291.
- Ulloa O. and C. Grob (2009), Marine Pelagic Ecosystems, in *Surface Ocean – Lower Atmosphere Processes*, editors : C. Le Quéré and E. S. Saltzman, American Geophysical Union, Washington DC.
- Vallelonga, P., P. Gabriella, E. Balliana, A. Wegner, B. Delmonte, C. Turetta, G. Burton, F. Vanhaecke, K. J. R. Rosman, S. Hong, C. F. Boutron, P. Cescon, C. Barbante (2010), Lead



- isotopic compositions in the EPICA Dome C ice core and Southern Hemisphere Potential Sources Areas, *Quaternary Science Reviews*, 29, 247-255, doi : 10.1016/j.quascirev.2009.06.019.
- Van de Velde, K. P. Vallelonga, J.-P. Candelone, K. J. R. Rosman, V. Gaspari, G. Cozzi, C. Barbante, R. Udisti, P. Cescon, C. F. Burton (2005), Pb isotope record over century in snow from Victoria Land, Antarctica, *Earth and Planetary Science Letters*, 232, 95-108, doi : 10.1016/j.epsl.2005.01.007.
- Vinogradov, A.P. (1959), *Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils*, Consultants Bureau, New York, 209 p.
- Visser, F., L. J. A. Gerringa, S. J. Van der gaast, H. J. W. de Baar, K. R. Timmermans (2003), The role of the reactivity and content of iron of aerosol dust on growth rates of two antarctic diatom species, *Journal of Phycology*, 39, 1085-1094, doi: 10.1111/j.0022-3646.2003.03-023.x.
- Wagener, T., C. Guieu, R. Losno, S. Bonnet and N. Mahowald (2008), Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications, *Global Biogeochemical Cycles*, 22, GB2006, doi: 10.1029/2007GB002984.
- Washington, R. M. Todd, N. J. Middleton and A. S. Goudie (2003), Dust-Storm Source Areas Determined by the Total Ozone Monitoring Spectrometer and Surface Observations, *Annals of The Association of American Geographers*, 93, 2, 297-313, doi : 10.1111/1467-8306.9302003.
- Watson, A. J., D. C. Bakker, A. J. Ridgwell, P. W. Boyd and C. S. Law (2000), Effect of iron supply on Southern Ocean CO<sub>2</sub> uptake and implications for glacial atmospheric CO<sub>2</sub>, *Nature*, 407, 730-733.
- Weber, E. T., R. M. Owen, R. Dickens and D. K. Rea (1998), Causes and implications of the middle rare earth element depletion in the eolian component of North Pacific sediment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1735-1744.
- Wedepohl, K. (1995), The Composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1217-1232, doi:10-1016/0016-7037(95)00038-2.
- Weis, D. , F. A. Frey, H. Leyrit and I. Gautier (1993), Kerguelen Archipelago revisited : geochemical and isotopic study of the Southeast Province lavas, *Earth and Planetary Science Letters*, 118, 101-119.
- Weiss, D., W. Shotyk, O. Kempf (1999), *Archive of Atmospheric Lead Pollution*, *Naturwissenschaften*, Springer-Verlag, 86, 262-275.
- Witt, M., A. R. Baker, T. D. Jickells (2006), Atmospheric trace metals over the Atlantic and South Indian Oceans : Investigation of metal concentrations and lead isotope ratios in coastal and remote marine aerosols, *Atmospheric Environment*, 40, 5435-5451, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.04.041.
- Witt, M.L.I., T. A. Mather, A. R. Baker, J. C. M. De Hoog and D. M. Pyle (2010), Atmospheric trace metals over the south-west Indian Ocean: Total gaseous mercury, aerosol trace metal concentrations and lead isotope ratios, *Mar. Chem.*, 121, 2-16, doi: 10.1016/j.marchem.2010.02.005.
- Yeghicheyan, D., J. Carignan, M. Valladon, M. Bouhnik Le Coz, F. Le Cornec, M. Castrec-Rouelle, M. Robert, L. Aquilina, E. Aubry, C. Churlaud, A. Dia, S. Deberdt, B. Dupré, R. Freydier,

- G. Gruau, O. Héning, A.-M. de Kersabiec, J. Macé, L. Marin, N. Morin, P. Petitjean and E. Serrat (2001), A Compilation of Silicon and Thirty One Trace Elements Measured in the Natural River Water Reference Material SLRS-R (NRC-CNRC), *Geostandards newsletter*, 25, 465-474, doi: 10.1111/j.1751-908X.2001.tb00617.x.
- Yeghicheyan, D., C. Bossy, M. Bouhnik-Le Coz, C. Douchet, G. Granier, A. Heimbürger, F. Lacan, A. Lanzanova, T. Rousseau, J.-L. Seidel, M. Tharaud, F. Cadaudap, J. Chmeleff, C. Cloquet, S. Delpoux, M. Labatut, R. Losno, C. Pradoux, Y. Sivry, J. Sonke (2013), A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water standard SLRS-5 (NRC-CNRC), *Geostandards and Geoanalytical Research*, accepté pour publication.
- Zender C., H. Bian, D. Newman (2003), Mineral dust entrainment and deposition (DEAD) model: description and 1990s dust climatology, *J. Geophys. Res.*, 108:4416, doi:10.1029/2002JD002775.
- Zhu, X. R., J. M. Prospero, and F. J. Millero (1997), Diel variability of soluble Fe (II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados, *J. Geophys. Res.*, 102(D17), 21,297-21,305.
- Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R. A., and Brown, P. R. (1992), Chemistry of iron in Marine aerosols, *Global Biogeochem. Cy.*, 6, 161-173, doi: 10.1029/92GB00756.

---

*Références bibliographiques*

---

# **Index**

## Index des illustrations

### Introduction

- Figure 1: Le cycle du carbone pour les années 1990, tiré du quatrième rapport du GIEC de 2007, «The Physical Science Basis », chapitre 7, p.511. Flux « naturel » de carbone vers les différents réservoirs de la Terre (avant la révolution industrielle) = flèche noire, flux « anthropique » = flèche rouge.....14
- Figure 2: Pompe biologique (gauche) et pompe physique (droite) : processus de piégeage du dioxyde de carbone dans l'océan mondial. Schéma venant de Chisholm et al., [2000].....15
- Figure 3: Proportion de sels nutritifs et oligo-éléments consommée par le phytoplancton.....19
- Figure 4: Production primaire exportée vers les fonds océaniques ( $\text{g C.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) pour l'océan mondial (carte adaptée de Schlitzer, 2000). Pour les régions où l'export de matière organique est important, les flux ont des valeurs allant de 30 à  $120 \text{ gC.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . Par comparaison, les zones oligotrophes présentent des flux de 5 à  $25 \text{ gC.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ .....19
- Figure 5: Concentration moyenne de nitrate ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) dans les eaux de surface de l'océan mondial (source : Levitus World Ocean Atlas, 1994). Cette carte montre clairement les fortes teneurs en nitrate dans l'océan Austral.....21
- Figure 6: concentration en pigment dans le phytoplancton (chlorophylle a, en  $\text{mg.m}^{-3}$ ), représentative de la quantité de phytoplancton dans les eaux de surfaces océaniques (image satellitaire SeaWiFS, NASA, 2001). La croissance du phytoplancton est limitée dans l'océan Austral, en comparaison avec les régions océaniques de l'hémisphère nord situées en hautes latitudes.....23
- Figure 7: Estimation du dépôt moyen de poussières atmosphériques en  $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  [Jickells et al., 2005].....28
- Figure 8: a) Sources de poussières en Australie, b) sources de poussières en Afrique du sud et c) sources de poussières en Amérique du sud. Figure adaptée de Prospero et al. [2002].....30
- Figure 9: Contribution relative des trois sources majeures de dépôt atmosphérique dans l'océan austral. Les zones rouge, verte et bleu représentent respectivement les contributions de l'Amérique du sud, de l'Afrique du sud et de l'Australie. Le carré noir désigne la zone océanique australe indienne étudiée ici, à savoir la région des îles Kerguelen et de Crozet, pour laquelle l'origine du dépôt est encore mal déterminée. Figure (sans carré) issue de Li et al. [2008].....30

## Chapitre I

- Figure I-1: Schéma de la partie ICP (torche) et spectromètre de masse de la HR-ICP-MS (source: Harward Manual, Element 2, ThermoFisher).....42
- Figure A1-1: (a) Location of Kerguelen Islands (49°18'S; 70°07'E) in the Southern Ocean ; (b) location of the sampling site “Jacky” (J) where total atmospheric deposition and aerosol samples were collected. Credits: NASA (Figure 1b).....48
- Figure A1-2: (a) Deposition collectors with duplicate sampling and bottle holder pipes; (b) detail of the deposition device.....50
- Figure A1-3: Cumulative mass size distribution measured using 6 stages cascade impactors. Solid line represents a log-normal fitting with a mean value of 1.8  $\mu\text{m}$  and a standard deviation of 0.4.. .62
- Figure A1-4: Al daily fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) at Kerguelen during FLATOCOA for both A and B duplicates. Duplicates are well fitted except for point D and the last five samples when horizontality of the funnel aperture was not insured.....63
- Figure A1-5: Correlation between the duplicated Al deposition flux measurements (N = 30), excluding the 6 sample pairs (sample D and the five last duplicates) that do not match. Deposition fluxes match from low to high values.....63
- Figure A1-6: Three-month sampling time weighted average (full) of total deposition fluxes of Al for the years 2009-2010 and corresponding modelled outputs (hatched).....65
- Figure A1-7: Total, dry and wet dust deposition flux over Kerguelen Islands from December 2008 to July 2009, when aerosol and total deposition were sampled simultaneously. (a) Wet deposition is well correlated to total deposition, suggesting that wet deposition controls the total dust deposition flux. (b) Modelled wet and dry depositions.....67
- Figure A1-8: Scavenging ratio (SR) computed for Al, Na and Mg and comparison with SR of atmospheric model based on indirect total deposition measurements.....68
- Figure A1-9: Seasonal cycle of (a) modelled dust vertical distribution and (b) dust wet removal at Jacky location during the years 2008 2009 and 2010. At ground level dust vary from 130 (March-September) to 260 (October-February)  $\text{ng m}^{-3}$  .....72

## Chapitre II

- Figure II-1: Taux de recouvrement des REE calculés à partir des analyses faites sur le SLRS-4 en basse résolution (losange vert) et en haute résolution (carré rouge).....102

Figure II-2: Profils de REE, normalisés à la concentrations de REE dans la croûte terrestre, trouvés dans le SLRS-5 par 10 laboratoires français. n = nombre de mesures, les concentrations de la croûte terrestre ont été tirés de Taylor et McLennan [1985]. Figure issue de Yeghicheyan et al. [2013]...103

## Chapitre III

Figure A3-1: (a) Location of Kerguelen and Crozet Islands in the Southern Ocean, sampling sites on (b) Crozet Island and on (c) Kerguelen archipelago.....112

Figure A3-2: Certified or published concentrations of the two SLRSs diluted 10 times as function of median concentrations for all of the measured elements in samples.....117

Figure A3-3: Al deposition fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) at Jacky (blue line) and Guillou (green line) (Kerguelen Islands) and at Pointe Basse (red line) (Crozet).....120

Figure A3-4: Wind rose representing wind direction at J site (Kerguelen Islands) from December 2008 to May 2010. Most of the wind went from west sectors, excluding significant anthropogenic contamination from PAF placed east of sampling sites.....123

Figure A3-5: Three hours wind directions at J for February 2010. Wind directions are obtained from i) our meteorological station records ("station", blue line) and ii) from gdas archives ("gdas", red line). Wind direction (Y axe) is given in degrees with  $0^\circ$  = north,  $90^\circ$  = east,  $-180^\circ$  and  $180^\circ$  = south and  $-90^\circ$  =west. We can observe that both methods display similar wind directions for this month, which is also the case for the rest of the sampling period.....123

Figure A3-6: Principal component analyses of deposition flux variabilities for all of the elements, highlighting different behaviours and thus different groups of elements for (a) J fluxes, (b) G fluxes, and (c) PB fluxes.....127

Figure A3-7: Enrichment factors of Pb (solid line) and Fe (dotted line) at J (blue), G (red/orange) and PB (green) (left Y axe: J and G results, right Y axe: PB results). Al is used as the crustal reference element and Bowen [1966] as the crustal soil composition reference. During the austral winter and for the both sampling years, we observed Pb enrichment, which is three times higher on Crozet than on Kerguelen Islands.....129

Figure A3-8: G/J (square) and PB/J (diamond) flux ratios for non-sea-salt elements. The red line represents J/J ratios, which equal to 1. Ratios were computed from averaged flux values obtained for the same sampling periods (1) at J and G, i.e. 2009, and (2) at J and PB, i.e. 2010.....130

Figure III-1: Images satellitaires de CO obtenues grâce aux données de l'instrument IASI. Ici, on observe qu'une masse d'air venant d'Amérique du sud passe au-dessus de l'Afrique du sud avant d'atteindre l'océan austral indien, et plus particulièrement les îles Kerguelen.....138

Figure III-2 :Rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mesurés aux îles Kerguelen (croix) et de Crozet (carré) : comparaison avec la littérature. Les échantillons

enrichis en plomb (pendant l'hiver austral) sont représentés en rouge, les non enrichis en noir. Références : roche Kerguelen [Gautier et al., 1990 ; Weis et al., 1993] ; sol Afrique du sud [Soderberg et Compton, 2007 ; Vallelonga et al., 2010] ; sol Australie [Bollhöfer et al., 2005 ; Lottermoser, 2009 ; Vallelonga et al., 2010] ; sol Amérique du sud [Dejonghe et al., 2002 ; Vallelonga et al. 2010] ; aérosols [Witt et al., 2006] ; tourbes [Kylander et al., 2010] ; charbon Afrique, lichen, essence [Monna et al., 2006] ; glace Antarctique [Vallelonga et al., 2010].....148

Figure III-3 :Rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction des rapports  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  mesurés aux îles Kerguelen (croix) et de Crozet (carré) : comparaison avec la littérature. Les échantillons enrichis en plomb (pendant l'hiver austral) sont représentés en rouge, les non enrichis en noir. Les références bibliographiques sont les mêmes que celles données en Figure III-1.....149

Figure III-4: Comparaison des profils de REE mesurés par HR-ICP-MS dans le SLRS-5 avec les valeurs de SLRS-5 disponibles dans la littérature.....155

Figure III-5: Comparaison des profils de REE mesurés par HR-ICP-MS dans le standard BE-N avec les valeurs de BE-N certifiées.....155

Figure III-6 : Profils moyens de REE des échantillons de dépôt collectés aux îles Kerguelen (bleu) et de Crozet (rouge). Comparaison avec le profil moyen de REE d'aérosol patagonien (vert) [Gaiero et al., 2004].....158

## Chapitre IV

Figure A4-1: (a) Kerguelen Islands in the Southern Indian Ocean. (b) Port-aux-Français on Kerguelen Islands plus picture of rainwater sampling device on PAF.....171

Figure A4-2: (a) Rainwater sampling device on the top of its PVC tube, (b) drawing of the sampling device, the sampling funnel is cut here.....172

Figure A4-3: Ratio, expressed in percentage, of the median quantities in blanks (all the blanks pooled together) relative to both median soluble (blue) and median insoluble (red) quantities in rainwater samples for all the measured elements.....178

Figure A4-4: Ti/Al ratios in rainwater samples (grey histogram), in soil samples (dotted black line + hatched rectangle for uncertainties; Heimburger et al., 2012a) and in deposition samples (black line + grey rectangle for uncertainties; Heimburger et al., 2012a). Ti/Al in P3\_10, P1\_10 and P3\_08 are equal to Ti/Al in deposition samples.....181

Figure A4- 5 :Examples of 5-day air mass back trajectories calculated for the sampling periods of rains (a) P3\_08, (b) (c) P1\_10 and (d) P3\_10 respectively at 500 m, 1500 m and 2500 m high from the ground.....187

Figure IV-1 :Comparaison des valeurs de solubilité trouvées dans les trois pluies de Kerguelen (« this study ») par rapport aux valeurs issues de la littérature pour des échantillons d'aérosols (point



vert), de pluies (point rouge) et de neige (point bleu).....195

## **Chapitre V**

---

Figure V-1 : sites proposés par Schulz et al. [2012] pour réaliser des séries temporelles de mesures de dépôt. AMS : l'île d'Amsterdam ; BMD : Bermudes ; CGO : Cape Grim ; CRO : Crozet ; CVO : Cape Verde ; FGU : Guyane française ; GSN : Gosan ; ICE : Islande ; KER : les îles Kerguelen ; KEY : Miami ; KGI : l'île du roi George ; MAR : l'île Marion ; MOC : Maldives ; MID : Midway ; NFI : Norfolk ; IZO : Izana ; RPB : Barbados ; PSA : Palmer ; RUN : La Réunion ; STY : les îles Falkand.....205

## **Index des tableaux**

### **Introduction**

---

Tableau 1: Estimation des émissions globales dans l'atmosphère des poussières désertiques, industrielles et des sels de mer pour l'année 2000 [IPCC, 2001].....	26
Tableau 2: Solubilités du fer, manganèse, nickel, cobalt, cuivre et zinc mesurées dans différents types d'échantillons (pluies, aérosols, neige) ou estimées par modèle, pour différentes régions du globe (liste non exhaustive).....	33

### **Chapitre I**

---

Table A1-1: Daily Al fluxes at “Jacky” station, Kerguelen Islands, during FLATOCOA campaign. ....	55
Table A1-2a: Aluminium concentrations in aerosols during the 1-month KEFREN (2005).....	58
Table A1-2b: Aluminium concentrations in aerosols during FLATOCOA campaign (2009).....	59

### **Chapitre II**

---

Table A2-1: Operating conditions.....	87
Table A2-2: Acquisition settings and detection limits for all the measured elements.....	88
Table A2-3: SLRS-4 certified concentrations, measured values expressed as recovery rate (mean, between brackets: minimum and maximum) and reproducibility expressed as RSD%.....	91
Table A2-4: SLRS-5 certified concentrations, measured values expressed as recovery rate (mean, between brackets: minimum and maximum) and reproducibility expressed as RSD%.....	92
Table A2-5: SLRS-4 published concentrations; our measured values expressed as recovery rate (mean, between brackets: minimum and maximum) and reproducibility expressed as RSD%.....	93
Table A2-6: SLRS-5/SLRS-4 elemental concentration ratios.....	96
Table A2-7: SLRS-5/SLRS-4 elemental concentration ratios for uncertified elements and deducted SLRS-5 concentrations.....	98

## **Chapitre III**

---

Table A3-1: Detection limits of ICP-AES and HR-ICP-MS.....	113
Table A3-2: Accuracy and reproducibility of measurements.....	115
Table A3-3: Correlation coefficients ( $R_c$ ) between A and B duplicates for all of the analyzed elements on the three sites.....	119
Table A3-4: Daily deposition fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) averaged over the entire sampling period, at J, G and PB.....	121
Tableau III-1 : rapports isotopiques du plomb des échantillons de dépôt A, Jacky (Kerguelen). ...	145
Tableau III-2: Rapports isotopiques des échantillons de dépôt A, Pointe Basse (Crozet).....	146
Tableau III-3: Limite de détection (DL), reproductibilité (RSD%) et justesse (RR%) sur l'ensemble de mesures de SLRS-5 (évaporés, non évaporés) obtenues lors des analyses de REE.....	154
Tableau III-4: Flux journalier ( $\text{ng.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ) moyenné sur toute la période d'échantillonnage des sites respectifs.....	157

## **Chapitre IV**

---

Table A4-1: Detection limits, accuracy and reproducibility of SLRS-5 measurements, estimated recovery rate of BE-N and SDC-1.....	176
Table A4-2: Rain event fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2}$ ) $\pm$ uncertainties.....	182
Table A4-3: Solubility (%) in rainwater.....	185

# **Annexes**

# **Annexe 1 :**

## **La science pour tous, médiation scientifique réalisée pendant ma thèse**

Dans cette annexe, je présente :

- Le « **journal d'une jeune chercheuse** », carnet de bord sous forme de blog que j'ai tenu lors de ma **campagne de terrain aux îles Kerguelen**, en Novembre-Décembre 2010. C'est suite à la demande de la chargée de communication de l'Université Paris 7, Nicole Raoul, que ce journal a été mis en place dans le but de **sensibiliser les étudiants au métier de chercheur** et de leur faire découvrir l'un de ses aspects : l'expérimentation de terrain. Ce blog relate **mes aventures** lors de ma campagne de terrain et le **déroulement de mes « manip »**.
- Le **court métrage « Qui sème de la poussière, récolte du phytoplancton »** réalisé par Fanny Mazoyer (école de cinéma Louis Lumière) et moi-même. Ce petit film de 4 min a pour but de **vulgariser mon sujet de recherche** pour le rendre compréhensible de tous. Il a été tourné en stop-motion (animation image par image), dans **des décors** et avec un **personnage, Alexie, faits de carton, de fil de fer, de bout de tissus...** Ce film a reçu le **prix du jury exæquo du festival « les chercheurs font leur cinéma »**, organisé par l'association Doc'Up (UPMC), et a été **nominé au prix « le goût des sciences »**, organisé par le ministère de la recherche et de l'enseignement supérieur. Il a également été projeté à la Cité des Sciences et au Palais de la Découverte, à Paris.

## Extraits du « journal d'une jeune chercheuse », mission de terrain aux îles Kerguelen

Peut être consulté en cliquant ce lien :

<http://www.univ-paris-diderot.fr/sc/site.php?bc=kerguelen&np=accueil>

*Vendredi 5 Novembre :*

« Mon avion a décollé de l'aéroport Roissy/Charles de Gaulle (Paris) à 19h45 pour atterrir le lendemain matin à 9h30 à Saint-Denis de la Réunion. Je suis partie avec un groupe de quelque 50 personnes, qui vont soit à Kerguelen, soit à Crozet, soit à Amsterdam (deux îles à côté de Kerguelen). Un groupe composé de scientifiques, d'ornithologues, de biologistes, de logisticiens,... »



*Samedi 6 Novembre :*

« Arrivée à la Réunion, l'ensemble du groupe est monté dans un bus pour ce rendre au port où nous attendait le Marion-Dufresne (le paquebot qui m'amène à Kerguelen). Nous y sommes arrivés vers midi pour un départ vers 18h. »

*Lundi 15 Novembre :*

« Dernier jour sur le Marion-Dufresne. » ... « C'est aux alentours de 17 heures que nous sommes arrivés aux abords de Kerguelen. Nous avons fait un petit détour pour entrer par la baie de l'oiseau » ... « Il y avait deux ou trois cascades qui se jetaient dans l'océan et des milliers de petits manchots qui se serraient les uns contre les autres. Magnifique. »



*Jeudi 18 Novembre :*

« J'ai consacré toute ma journée à préparer le « terrain » pour commencer mes manipulations. Cela a consisté, dans un premier temps, à déballer une partie de mes caisses de matériel scientifique » ... « Dans un deuxième temps, j'ai nettoyé la salle blanche improvisée dans un des bâtiments de

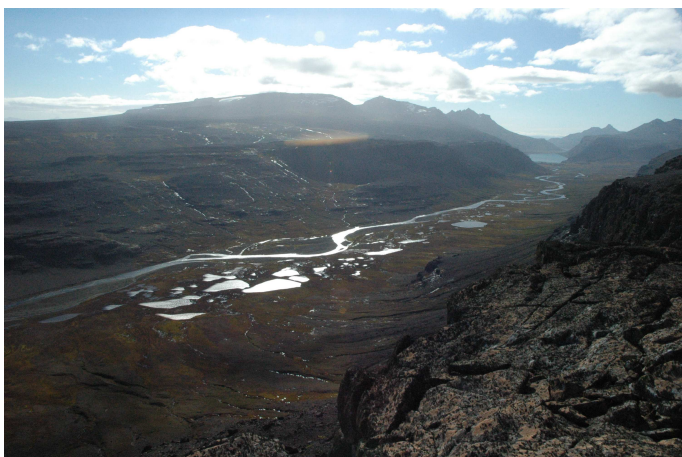
la base. » ... « Une salle blanche est une pièce où l'empoussièrement doit être réduit. Cela permet ainsi de travailler dans un environnement relativement propre et avec des échantillons de concentrations faibles. »

*Mardi 23 Novembre :*

« Grand départ pour ma première « manip » sur le site dit Jacky. » ... « Après une marche de deux heures, nous sommes arrivés à la cabane « Jacky », qui se trouve à une demi-heure du site de prélèvements. »

*Jeudi 25 Novembre :*

« Hier soir, il a plu du tonnerre. Du coup, j'ai posé un dispositif de récupération des eaux de pluie, sur le mât, à côté de la chapelle de la base. J'ai laissé ce dispositif toute la nuit. Ce matin, ma bouteille était remplie. »



*Jeudi 2 Décembre:*

« Après un bon petit-déjeuner, je suis partie à la conquête des montagnes vertes avec Nina. Pour atteindre le plateau, situé à 300 mètres d'altitude, - là où je dois réaliser mes prélèvements de sols - nous sommes passées par le lit d'une rivière et tombées sur une cascade. Nous avons fini notre ascension par un peu d'escalade.

En haut, une vue du val Studer à couper le souffle. Au fond de ce paysage, nous pouvions voir le golfe du Morbihan.» ... « Après 3 heures de prospection de terrain et 9 échantillons réalisés, nous sommes rentrées à la cabane. Une pizza maison, composée d'une sauce tomate maison, de boucané, d'oignons, de chèvre et de reblochon, nous attendait. »



*Lundi 6 Décembre :*

« Je pars sur l'île de Guillou pour trois jours. » ... « Pour me rendre sur l'île Guillou, je prends le bateau de 7h30. Il s'appelle « l'aventure" ». » ... « Nous sommes accompagnés, une partie du trajet, par un banc de dauphins noirs et blancs. » ... « Le but de ma visite est

d'observer un site de dépôt total atmosphérique implanté par le LISA (mon laboratoire), entre fin 2008 et fin 2009, et qui se situe au sommet de l'île. »

*Vendredi 10 Décembre :*

« Ce matin, je réalise deux autres « blancs de manip » pour les prélèvements de pluie (...) avant de préparer mes affaires pour ma dernière mission à « Jacky ». » ... « C'est en tracteur que nous allons à la cabane, afin de ramener tout le matériel du site de prélèvements » ... « Cette opération marque la fin du programme FLATOCOA aux îles de Kerguelen. »



## **« Qui sème de la poussière, récolte du phytoplancton », vulgarisation scientifique de mon sujet de recherche**

**Peut être consulté en cliquant ce lien :**

**<http://vimeo.com/31981770>**

### **Synopsis :**

Alexie ne peut pas sauver la planète... Mais elle aimerait bien. Alors pour ça, elle a décidé de faire de la chimie son métier. Elle a décidé d'étudier comment marche notre planète, et plus particulièrement les retombées atmosphériques sur l'océan austral...

Dans le désert il y a du sable. Les plus petits grains de sable sont transportés par le vent dans l'atmosphère, puis retombent sur les continents et les océans quand il pleut. Ces grains s'appellent les poussières atmosphériques. Dans l'océan vit le phytoplancton, une plante sans feuille, qui ressemble à une cellule. C'est lui qui consomme une grande partie du CO<sub>2</sub> présent sur Terre, ce gaz à effet de serre que nous produisons et qui modifie à toute vitesse notre planète. Pour pouvoir consommer ce CO<sub>2</sub> et croître, le phytoplancton a impérativement besoin de métaux... Ça tombe bien, les poussières atmosphériques en sont composées ! Lorsque ces poussières, tombées sur l'océan, se retrouvent dans l'eau, le phytoplancton peut les consommer en même temps que le CO<sub>2</sub>. Et hop, moins de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère !

Alexie s'est spécialisée dans l'étude de ces poussières, elle cherche à connaître leur composition, leur quantité, leurs utilités... Et pour cela, elle ne reste pas enfermée dans un laboratoire tout poussiéreux. Non, elle va dans des salles blanches déguisée en cosmonaute et aux îles Kerguelen, en bateau, pour récolter ses poussières. Une fois au laboratoire, Alexie analyse ses échantillons avec des grosses machines. Elle obtiendra alors des résultats qu'elle pourra publier dans un journal scientifique.



## **Annexe 2 :**

### **Abréviations utilisées**

**AF:** Alfred Faure

**CNRS:** Centre National de Recherche Scientifique

**CRM:** Certified Reference Material (matériel certifié de référence)

**DL:** Detection Limit (limite de détection)

**EF:** enrichment factor (facteur d'enrichissement)

**FLATOCOA:** FLux ATmosphérique d'Origine Continentale sur l'Océan Austral

**G:** Guillou (site de prélèvement aux Kerguelen)

**GIEC:** Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

**CI:** confidence intervals

**HNLC:** High Nutrient Low Chlorophyll

**HR-ICP-MS:** High resolution – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

**HREE:** Heavy Rare Earth Elements (terres rares lourdes)

**HYSLIT:** Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory

**IASI:** Interféromètre Atmosphérique de Sonde Infrarouge

**ICP-AES:** Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry

**IPCC:** Intergovernmental Panel on Climate Change

**IPEV:** Institut polaire française Paul Emile Victor

**J:** Jacky

**KEFREN:** Kerguelen: Erosion and Fallout of tRace Elements and Nitrogen

**KEOPS:** Kerguelen: compared study of the Ocean and the Plateau in Surface water

**LGE:** Laboratoire de Géochimie des eaux

**LISA:** Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques

**LREE:** Light Rare Earth Elements (terres rares légères)

**MOPITT:** Measurement of Pollution In The Troposphere

**MREE:** Medium Rare Earth Elements (terres rares de masse moyenne)

**NRC-CNRC:** National Research Council - Conseil National de Recherches Canada

**NOAA:** National Oceanic and Atmospheric Administration

**PAF:** Port-aux-Français  
**PB:** Pointe Basse  
**PC:** polycarbonate  
**PCA:** principal component analyses (analyses en composante principale)  
**PE :** polyéthylène  
**PP:** polypropylène  
**PTFE:** polytétrafluoroéthylène  
**PVC:** polychlorure de vinyle  
**R<sub>c</sub>:** correlation coefficient (coefficient de corrélation)  
**REE:** Rare Earth Elements (terres rares)  
**RR:** precipitation rate  
**RR%:** Recovery Rate (taux de recouvrement)  
**RSD%:** Relative Standard Deviation (écart-type relatif)  
**SARM :** Service d'Analyse des Roches et des Minéraux  
**SD (ou  $\sigma$ ):** Standard Deviation (écart-type)  
**SEM:** Secondary Electron Multiplier  
**SFX:** Spectrométrie à Fluorescence X  
**SR:** Scavenging Ratio  
**SOLAS:** Surface Ocean – Low Atmosphere Study  
**TAAF:** Terres Australes et Antarctiques Françaises  
**USN:** ultrasonic nebulizer

## Annexe 3 :

### Classification ISO

La classification ISO permet de qualifier la propreté particulaire d'un milieu donné par un numéro N. La concentration maximale admissible C, pour chaque particule de taille D prise en compte, est donnée par l'équation:

$$C = 10^N * (10^{-7} / D)^{2,08}$$

avec C: concentration maximale admissible (en particules/m<sup>3</sup> d'air), N: numéro de classification ISO et D: taille considérée en micromètres. Le tableau suivant est alors obtenue:

*Concentration (particules/m<sup>3</sup>)*

Classe	0,1 µm	0,2 µm	0,3 µm	0,5 µm	1 µm	5 µm
ISO 1	10	2	0	0	0	0
ISO 2	100	24	10	4	0	0
ISO 3	1000	237	102	35	8	0
ISO 4	10000	2370	1020	352	83	0
ISO 5	100000	23700	10200	3520	832	29
ISO 6	1000000	237000	102000	35200	8320	293
ISO 7	∞	∞	∞	352000	83200	2930
ISO 8	∞	∞	∞	3520000	832000	29300
ISO 9	∞	∞	∞	35200000	8320000	293000

## Annexe 4 :

### Auxiliary material

de l'article « Atmospheric deposition fluxes of 26 elements over the Southern Indian Ocean: time series on Kerguelen and Crozet Islands »

### Flux de dépôt des 26 éléments étudiés pour chaque échantillon et chaque site de prélèvement.

flux in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$	Sites	Installation date	Collection date	Al	Li	Ti
Guillou (G) (Kerguelen)		21/11/08	30/11/08	42.5 $\pm$ 27.3	0.056 $\pm$ 0.033	0.92 $\pm$ 0.15
		30/11/08	08/12/08	98.9 $\pm$ 8.1	0.041 $\pm$ 0.043	3.63 $\pm$ 0.61
		08/12/08	07/01/09	105 $\pm$ 6	0.226 $\pm$ 0.064	2.21 $\pm$ 0.35
		07/01/09	08/02/09	77.0 $\pm$ 9.6	0.10 $\pm$ 0.03	2.13 $\pm$ 0.32
		08/02/09	02/03/09	63.9 $\pm$ 7.8	0.10 $\pm$ 0.03	1.80 $\pm$ 0.29
		02/03/09	29/03/09	40.5 $\pm$ 7.9	0.098 $\pm$ 0.042	0.85 $\pm$ 0.14
		29/03/09	01/05/09	78.5 $\pm$ 20.0	0.080 $\pm$ 0.033	1.77 $\pm$ 0.93
		01/05/09	28/05/09	15.2 $\pm$ 1.0	0.027 $\pm$ 0.017	0.29 $\pm$ 0.07
		28/05/09	05/07/09	24.9 $\pm$ 9.0	0.11 $\pm$ 0.04	0.69 $\pm$ 0.36
		05/07/09	04/08/09	12.7 $\pm$ 3.0	0.098 $\pm$ 0.040	0.28 $\pm$ 0.09
		04/08/09	11/09/09	63.6 $\pm$ 13.2	0.20 $\pm$ 0.03	1.74 $\pm$ 0.27
		11/09/09	02/10/09	51.4 $\pm$ 10.4	0.17 $\pm$ 0.04	1.16 $\pm$ 0.22
		02/10/09	03/11/09	44.2 $\pm$ 3.5	0.12 $\pm$ 0.02	0.96 $\pm$ 0.15
		03/11/09	08/12/09	45.8 $\pm$ 7.1	0.11 $\pm$ 0.03	1.34 $\pm$ 0.29
		08/12/09	22/12/09	131 $\pm$ 3.7	0.16 $\pm$ 0.03	3.83 $\pm$ 0.40
Jacky (J) (Kerguelen)		23/11/08	28/11/08	9.4 $\pm$ 1.4	0.023 $\pm$ 0.052	0.26 $\pm$ 0.07
		28/11/08	03/12/08	14.6 $\pm$ 1.2	0*	0.51 $\pm$ 0.13
		03/12/08	12/12/08	55.3 $\pm$ 2.9	0*	2.46 $\pm$ 0.40
		12/12/08	31/12/08	58.2 $\pm$ 3.3	0.15 $\pm$ 0.07	2.82 $\pm$ 0.70
		31/12/08	14/01/09	54.3 $\pm$ 6.2	0.19 $\pm$ 0.08	2.31 $\pm$ 0.47
		14/01/09	02/02/09	32.1 $\pm$ 1.8	0.12 $\pm$ 0.07	1.26 $\pm$ 0.25
		02/02/09	17/02/09	39.1 $\pm$ 2.0	0.11 $\pm$ 0.06	1.51 $\pm$ 0.25
		17/02/09	03/03/09	27.8 $\pm$ 1.7	0.079 $\pm$ 0.050	1.06 $\pm$ 0.18
		03/03/09	13/03/09	36.0 $\pm$ 2.0	0.14 $\pm$ 0.05	1.60 $\pm$ 0.26
		13/03/09	28/03/09	28.8 $\pm$ 3.2	0.073 $\pm$ 0.122	1.30 $\pm$ 0.23
	28/03/09	15/04/09	49.4 $\pm$ 5.4	0.12 $\pm$ 0.09	1.80 $\pm$ 0.32	

*Annexes*

15/04/09	29/04/09	16.4 ± 4.5	0.023 ± 0.045	0.67 ± 0.18	
29/04/09	14/05/09	13.9 ± 4.7	0*	0.68 ± 0.23	
14/05/09	31/05/09	25.7 ± 3.4	0*	0.98 ± 0.18	
31/05/09	17/06/09	62.5 ± 4.0	0*	2.24 ± 0.50	
17/06/09	02/07/09	57.7 ± 4.0	0*	2.40 ± 0.55	
02/07/09	13/07/09	16.4 ± 1.5	0.13 ± 0.07	0.56 ± 0.15	
13/07/09	06/08/09	37.8 ± 2.4	0.12 ± 0.05	1.45 ± 0.32	
06/08/09	21/08/09	23.2 ± 1.5	0.059 ± 0.033	1.13 ± 0.25	
21/08/09	10/09/09	191 ± 10	0.28 ± 0.05	7.07 ± 1.46	
10/09/09	06/10/09	69.1 ± 4.3	0.29 ± 0.09	2.47 ± 0.54	
06/10/09	17/10/09	34.5 ± 2.4	0.14 ± 0.07	1.32 ± 0.31	
17/10/09	04/11/09	107 ± 6	0.14 ± 0.06	3.98 ± 0.84	
04/11/09	21/11/09	23.7 ± 1.7	0.070 ± 0.048	1.06 ± 0.24	
21/11/09	03/12/09	73.0 ± 4.5	0.23 ± 0.08	3.04 ± 0.66	
04/12/09	11/12/09	188 ± 45	0.22 ± 0.16	7.90 ± 1.65	
11/12/09	24/12/09	140 ± 14	0.10 ± 0.15	5.56 ± 0.81	
24/12/09	04/01/10	154 ± 11	0.22 ± 0.10	6.27 ± 1.00	
04/01/10	10/01/10	27.9 ± 5.3	0.15 ± 0.05	1.36 ± 0.25	
10/01/10	31/01/10	39.7 ± 1.6	0.12 ± 0.02	2.13 ± 0.48	
31/01/10	05/03/10	15.0 ± 0.9	0.12 ± 0.03	0.71 ± 0.26	
05/03/10	22/03/10	34.2 ± 4.2	0.13 ± 0.04	1.74 ± 0.36	
22/03/10	07/04/10	16.1 ± 2.2	0.11 ± 0.04	0.69 ± 0.15	
07/04/10	27/04/10	17.6 ± 0.8	0.046 ± 0.031	0.79 ± 0.20	
27/04/10	12/05/10	74.3 ± 12.1	0.56 ± 0.08	2.85 ± 0.50	
12/05/10	03/06/10	32.6 ± 2.8	0.11 ± 0.03	1.23 ± 0.26	
03/06/10	17/06/10	127 ± 17	0.14 ± 0.04	4.82 ± 0.86	
17/06/10	04/07/10	62.6 ± 7.4	0.53 ± 0.06	2.11 ± 0.49	
04/07/10	19/07/10	77.5 ± 16.5	0.14 ± 0.03	3.17 ± 0.92	
19/07/10	01/08/10	37.1 ± 1.8	0.13 ± 0.02	1.29 ± 0.20	
01/08/10	16/08/10	39.9 ± 20.9	0.072 ± 0.042	1.59 ± 0.87	
16/08/10	07/09/10	58.8 ± 4.9	0.065 ± 0.024	2.28 ± 0.41	
<hr/>					
Pointe Basse (PB)	12/01/10	10/02/10	35.4 ± 2.8	0.18 ± 0.03	2.47 ± 0.61
(Crozet)	10/02/10	13/03/10	40.8 ± 5.5	0.81 ± 0.08	2.54 ± 0.43
	13/03/10	23/04/10	21.9 ± 2.2	0.43 ± 0.06	1.35 ± 0.23
	23/04/10	15/05/10	84.9 ± 17.1	0.96 ± 0.09	4.30 ± 0.79
	15/05/10	10/06/10	27.4 ± 2.4	0.75 ± 0.08	1.62 ± 0.35
	10/06/10	27/07/10	20.8 ± 1.2	0.73 ± 0.06	1.22 ± 0.21
	27/07/10	06/08/10	91.2 ± 5.0	1.51 ± 0.17	4.62 ± 0.72
	06/08/10	03/09/10	60.0 ± 4.8	0.87 ± 0.10	2.65 ± 0.48
	03/09/10	11/09/10	219 ± 32	0.25 ± 0.03	20.37 ± 3.93
	11/09/10	24/09/10	48.5 ± 10.5	0.84 ± 0.07	3.76 ± 0.61
	24/09/10	18/10/10	55.0 ± 4.7	1.09 ± 0.10	3.43 ± 0.57
	18/10/10	26/10/10	111 ± 6	0.26 ± 0.03	3.10 ± 0.50

*Annexes*

flux in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ Sites	Installation	Collection	V	Cr	Mn
Guillou (G) (Kerguelen)	21/11/08	30/11/08	0.029 $\pm$ 0.008	0.024 $\pm$ 0.010	0.89 $\pm$ 0.60
	30/11/08	08/12/08	0.061 $\pm$ 0.006	0.044 $\pm$ 0.004	1.52 $\pm$ 0.13
	08/12/08	07/01/09	0.064 $\pm$ 0.007	0.042 $\pm$ 0.005	1.48 $\pm$ 0.11
	07/01/09	08/02/09	0.042 $\pm$ 0.004	0.026 $\pm$ 0.004	1.03 $\pm$ 0.15
	08/02/09	02/03/09	0.033 $\pm$ 0.004	0.023 $\pm$ 0.006	0.98 $\pm$ 0.08
	02/03/09	29/03/09	0.020 $\pm$ 0.002	0.012 $\pm$ 0.005	0.55 $\pm$ 0.18
	29/03/09	01/05/09	0.040 $\pm$ 0.007	0.042 $\pm$ 0.016	1.26 $\pm$ 0.33
	01/05/09	28/05/09	0.0097 $\pm$ 0.0010	0.0051 $\pm$ 0.0012	0.23 $\pm$ 0.02
	28/05/09	05/07/09	0.019 $\pm$ 0.005	0.014 $\pm$ 0.005	0.46 $\pm$ 0.16
	05/07/09	04/08/09	0.016 $\pm$ 0.003	0.0089 $\pm$ 0.0022	0.30 $\pm$ 0.07
	04/08/09	11/09/09	0.054 $\pm$ 0.005	0.046 $\pm$ 0.004	1.23 $\pm$ 0.16
	11/09/09	02/10/09	0.029 $\pm$ 0.004	0.027 $\pm$ 0.006	0.81 $\pm$ 0.09
	02/10/09	03/11/09	0.026 $\pm$ 0.002	0.017 $\pm$ 0.003	0.73 $\pm$ 0.11
	03/11/09	08/12/09	0.028 $\pm$ 0.005	0.017 $\pm$ 0.005	0.75 $\pm$ 0.12
	08/12/09	22/12/09	0.082 $\pm$ 0.011	0.052 $\pm$ 0.006	2.43 $\pm$ 0.25
Jacky (J) (Kerguelen)	23/11/08	28/11/08	0.011 $\pm$ 0.003	0.0020 $\pm$ 0.0005	0.081 $\pm$ 0.039
	28/11/08	03/12/08	0.024 $\pm$ 0.003	0.0035 $\pm$ 0.0008	0.18 $\pm$ 0.02
	03/12/08	12/12/08	0.049 $\pm$ 0.005	0.0082 $\pm$ 0.0011	0.57 $\pm$ 0.05
	12/12/08	31/12/08	0.063 $\pm$ 0.007	0.013 $\pm$ 0.002	0.66 $\pm$ 0.11
	31/12/08	14/01/09	0.050 $\pm$ 0.005	0.0086 $\pm$ 0.0020	0.57 $\pm$ 0.04
	14/01/09	02/02/09	0.037 $\pm$ 0.011	0.0079 $\pm$ 0.0011	0.37 $\pm$ 0.03
	02/02/09	17/02/09	0.044 $\pm$ 0.004	0.011 $\pm$ 0.002	0.40 $\pm$ 0.03
	17/02/09	03/03/09	0.033 $\pm$ 0.004	0.0093 $\pm$ 0.0009	0.32 $\pm$ 0.03
	03/03/09	13/03/09	0.041 $\pm$ 0.006	0.0057 $\pm$ 0.0010	0.47 $\pm$ 0.04
	13/03/09	28/03/09	0.036 $\pm$ 0.006	0.0062 $\pm$ 0.0019	0.45 $\pm$ 0.15
	28/03/09	15/04/09	0.052 $\pm$ 0.005	0.0086 $\pm$ 0.0011	0.62 $\pm$ 0.05
	15/04/09	29/04/09	0.021 $\pm$ 0.004	0.0037 $\pm$ 0.0006	0.23 $\pm$ 0.07
	29/04/09	14/05/09	0.021 $\pm$ 0.010	0.0018 $\pm$ 0.0004	0.19 $\pm$ 0.04
	14/05/09	31/05/09	0.037 $\pm$ 0.006	0.0036 $\pm$ 0.0008	0.37 $\pm$ 0.09
	31/05/09	17/06/09	0.058 $\pm$ 0.008	0.0081 $\pm$ 0.0012	0.74 $\pm$ 0.08
	17/06/09	02/07/09	0.068 $\pm$ 0.009	0.010 $\pm$ 0.002	0.90 $\pm$ 0.09
	02/07/09	13/07/09	0.028 $\pm$ 0.004	0.0063 $\pm$ 0.0010	0.22 $\pm$ 0.02
	13/07/09	06/08/09	0.044 $\pm$ 0.006	0.016 $\pm$ 0.002	0.72 $\pm$ 0.07
	06/08/09	21/08/09	0.047 $\pm$ 0.006	0.020 $\pm$ 0.002	0.52 $\pm$ 0.05
	21/08/09	10/09/09	0.19 $\pm$ 0.03	0.037 $\pm$ 0.004	2.28 $\pm$ 0.23
	10/09/09	06/10/09	0.071 $\pm$ 0.009	0.0126 $\pm$ 0.0016	1.14 $\pm$ 0.12
	06/10/09	17/10/09	0.041 $\pm$ 0.005	0.0094 $\pm$ 0.0013	0.84 $\pm$ 0.09
	17/10/09	04/11/09	0.11 $\pm$ 0.01	0.020 $\pm$ 0.002	1.32 $\pm$ 0.14
	04/11/09	21/11/09	0.032 $\pm$ 0.004	0.0076 $\pm$ 0.0010	0.36 $\pm$ 0.04
	21/11/09	03/12/09	0.100 $\pm$ 0.013	0.017 $\pm$ 0.002	0.88 $\pm$ 0.09
	04/12/09	11/12/09	0.19 $\pm$ 0.02	0.028 $\pm$ 0.005	2.46 $\pm$ 0.18
	11/12/09	24/12/09	0.14 $\pm$ 0.01	0.024 $\pm$ 0.003	1.90 $\pm$ 0.15
24/12/09	04/01/10	0.13 $\pm$ 0.01	0.021 $\pm$ 0.004	1.86 $\pm$ 0.23	



*Annexes*

	04/01/10	10/01/10	0.034 ± 0.003	0.0051 ± 0.0008	0.29 ± 0.04
	10/01/10	31/01/10	0.044 ± 0.005	0.0090 ± 0.0014	0.51 ± 0.05
	31/01/10	05/03/10	0.018 ± 0.003	0.0029 ± 0.0012	0.28 ± 0.03
	05/03/10	22/03/10	0.044 ± 0.004	0.0065 ± 0.0013	0.42 ± 0.08
	22/03/10	07/04/10	0.016 ± 0.002	0.0038 ± 0.0014	0.20 ± 0.03
	07/04/10	27/04/10	0.017 ± 0.003	0.0034 ± 0.0011	0.28 ± 0.04
	27/04/10	12/05/10	0.052 ± 0.006	0.0095 ± 0.0029	0.95 ± 0.08
	12/05/10	03/06/10	0.046 ± 0.005	0.013 ± 0.002	0.52 ± 0.05
	03/06/10	17/06/10	0.11 ± 0.01	0.020 ± 0.003	1.50 ± 0.14
	17/06/10	04/07/10	0.077 ± 0.007	0.023 ± 0.002	0.84 ± 0.06
	04/07/10	19/07/10	0.084 ± 0.017	0.028 ± 0.003	1.30 ± 0.25
	19/07/10	01/08/10	0.041 ± 0.005	0.010 ± 0.002	0.59 ± 0.09
	01/08/10	16/08/10	0.036 ± 0.014	0.0076 ± 0.0049	0.49 ± 0.24
	16/08/10	07/09/10	0.094 ± 0.020	0.031 ± 0.007	1.20 ± 0.14
Pointe Basse (PB) (Crozet)	12/01/10	10/02/10	0.08 ± 0.01	0.020 ± 0.008	0.72 ± 0.03
	10/02/10	13/03/10	0.10 ± 0.01	0.019 ± 0.005	0.53 ± 0.05
	13/03/10	23/04/10	0.05 ± 0.01	0.011 ± 0.003	0.16 ± 0.06
	23/04/10	15/05/10	0.16 ± 0.02	0.039 ± 0.003	0.94 ± 0.32
	15/05/10	10/06/10	0.11 ± 0.01	0.056 ± 0.031	0.42 ± 0.02
	10/06/10	27/07/10	0.10 ± 0.01	0.049 ± 0.023	0.58 ± 0.02
	27/07/10	06/08/10	0.19 ± 0.01	0.13 ± 0.04	1.08 ± 0.20
	06/08/10	03/09/10	0.23 ± 0.02	0.10 ± 0.01	2.19 ± 0.27
	03/09/10	11/09/10	0.35 ± 0.04	0.078 ± 0.004	4.78 ± 1.90
	11/09/10	24/09/10	0.10 ± 0.01	0.019 ± 0.003	0.32 ± 0.01
	24/09/10	18/10/10	0.16 ± 0.01	0.037 ± 0.002	0.71 ± 0.15
	18/10/10	26/10/10	0.38 ± 0.02	0.25 ± 0.02	4.90 ± 0.20
	26/10/10	11/11/10	0.18 ± 0.01	0.034 ± 0.004	0.75 ± 0.07

\*: measurement under detection limit

6: field blank contaminated, indicative values

*Annexes*

flux in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ Sites	Installation	Collection	Fe	Co	Ni
Guillou (G) (Kerguelen)	21/11/08	30/11/08	42.2 $\pm$ 25.4	0.026 $\pm$ 0.013	0.076 $\pm$ 0.020
	30/11/08	08/12/08	65.0 $\pm$ 6.0	0.034 $\pm$ 0.003	0.12 $\pm$ 0.01
	08/12/08	07/01/09	70.4 $\pm$ 5.1	0.050 $\pm$ 0.004	0.22 $\pm$ 0.03
	07/01/09	08/02/09	49.6 $\pm$ 5.5	0.032 $\pm$ 0.004	0.11 $\pm$ 0.02
	08/02/09	02/03/09	34.0 $\pm$ 2.8	0.016 $\pm$ 0.001	0.053 $\pm$ 0.012
	02/03/09	29/03/09	23.8 $\pm$ 8.9	0.014 $\pm$ 0.007	0.042 $\pm$ 0.022
	29/03/09	01/05/09	57.7 $\pm$ 16.9	0.044 $\pm$ 0.012	0.18 $\pm$ 0.06
	01/05/09	28/05/09	10.1 $\pm$ 1.0	0.0076 $\pm$ 0.0008	0.025 $\pm$ 0.004
	28/05/09	05/07/09	19.0 $\pm$ 6.9	0.015 $\pm$ 0.006	0.054 $\pm$ 0.025
	05/07/09	04/08/09	9.10 $\pm$ 2.76	0.0071 $\pm$ 0.0025	0.019 $\pm$ 0.009
	04/08/09	11/09/09	52.3 $\pm$ 4.0	0.039 $\pm$ 0.003	0.17 $\pm$ 0.03
	11/09/09	02/10/09	37.6 $\pm$ 4.9	0.028 $\pm$ 0.004	0.11 $\pm$ 0.01
	02/10/09	03/11/09	30.9 $\pm$ 2.7	0.021 $\pm$ 0.003	0.073 $\pm$ 0.013
	03/11/09	08/12/09	30.3 $\pm$ 6.8	0.020 $\pm$ 0.006	0.070 $\pm$ 0.019
	08/12/09	22/12/09	99.3 $\pm$ 4.8	0.072 $\pm$ 0.009	0.24 $\pm$ 0.04
Jacky (J) (Kerguelen)	23/11/08	28/11/08	2.85 $\pm$ 1.09	0.0016 $\pm$ 0.0006	0*
	28/11/08	03/12/08	5.74 $\pm$ 0.61	0.0040 $\pm$ 0.0011	0.0035 $\pm$ 0.0069
	03/12/08	12/12/08	26.6 $\pm$ 2.4	0.014 $\pm$ 0.003	0.022 $\pm$ 0.010
	12/12/08	31/12/08	31.2 $\pm$ 5.1	0.016 $\pm$ 0.002	0.028 $\pm$ 0.008
	31/12/08	14/01/09	28.2 $\pm$ 2.6	0.014 $\pm$ 0.002	0.031 $\pm$ 0.009
	14/01/09	02/02/09	16.8 $\pm$ 1.5	0.0081 $\pm$ 0.0010	0.012 $\pm$ 0.008
	02/02/09	17/02/09	21.6 $\pm$ 3.07	0.0082 $\pm$ 0.0010	0.016 $\pm$ 0.005
	17/02/09	03/03/09	15.1 $\pm$ 1.4	0.0069 $\pm$ 0.0008	0.012 $\pm$ 0.004
	03/03/09	13/03/09	19.0 $\pm$ 1.6	0.0096 $\pm$ 0.0021	0.010 $\pm$ 0.005
	13/03/09	28/03/09	17.7 $\pm$ 1.5	0.0096 $\pm$ 0.0014	0.017 $\pm$ 0.007
	28/03/09	15/04/09	24.3 $\pm$ 3.4	0.017 $\pm$ 0.004	0.026 $\pm$ 0.010
	15/04/09	29/04/09	9.11 $\pm$ 1.98	0.0053 $\pm$ 0.0015	0.0072 $\pm$ 0.0035
	29/04/09	14/05/09	7.72 $\pm$ 2.48	0.0042 $\pm$ 0.0009	0.0058 $\pm$ 0.0034
	14/05/09	31/05/09	13.6 $\pm$ 1.1	0.011 $\pm$ 0.003	0.015 $\pm$ 0.008
	31/05/09	17/06/09	30.7 $\pm$ 3.2	0.018 $\pm$ 0.002	0.022 $\pm$ 0.008
	17/06/09	02/07/09	30.7 $\pm$ 3.3	0.018 $\pm$ 0.002	0.031 $\pm$ 0.011
	02/07/09	13/07/09	8.16 $\pm$ 1.01	0.0046 $\pm$ 0.0009	0.011 $\pm$ 0.006
	13/07/09	06/08/09	20.0 $\pm$ 2.1	0.016 $\pm$ 0.002	0.023 $\pm$ 0.005
	06/08/09	21/08/09	14.3 $\pm$ 1.5	0.0092 $\pm$ 0.0012	0.018 $\pm$ 0.004
	21/08/09	10/09/09	92.3 $\pm$ 8.9	0.050 $\pm$ 0.006	0.071 $\pm$ 0.011
	10/09/09	06/10/09	35.9 $\pm$ 3.7	0.026 $\pm$ 0.003	0.040 $\pm$ 0.009
	06/10/09	17/10/09	18.4 $\pm$ 2.0	0.015 $\pm$ 0.002	0.010 $\pm$ 0.006
	17/10/09	04/11/09	58.3 $\pm$ 5.7	0.035 $\pm$ 0.004	0.055 $\pm$ 0.010
04/11/09	21/11/09	14.2 $\pm$ 1.5	0.0085 $\pm$ 0.0012	0.013 $\pm$ 0.005	
21/11/09	03/12/09	40.5 $\pm$ 4.1	0.023 $\pm$ 0.003	0.040 $\pm$ 0.009	
04/12/09	11/12/09	96.9 $\pm$ 12.8	0.057 $\pm$ 0.011	0.098 $\pm$ 0.030	
11/12/09	24/12/09	77.2 $\pm$ 6.0	0.042 $\pm$ 0.007	0.066 $\pm$ 0.012	
24/12/09	04/01/10	92.1 $\pm$ 8.8	0.047 $\pm$ 0.007	0*	

*Annexes*

	04/01/10	10/01/10	16.2 ± 2.3	0.0076 ± 0.0019	0*
	10/01/10	31/01/10	23.8 ± 2.1	0.011 ± 0.001	0.021 ± 0.005
	31/01/10	05/03/10	8.86 ± 0.94	0.0057 ± 0.0006	0.014 ± 0.007
	05/03/10	22/03/10	20.6 ± 2.6	0.0087 ± 0.0024	0.022 ± 0.010
	22/03/10	07/04/10	8.84 ± 0.96	0.0046 ± 0.0005	0.012 ± 0.007
	07/04/10	27/04/10	9.02 ± 1.13	0.0040 ± 0.0005	0.014 ± 0.009
	27/04/10	12/05/10	36.9 ± 4.3	0.024 ± 0.002	0.033 ± 0.017
	12/05/10	03/06/10	19.9 ± 2.1	0.0096 ± 0.0017	0.021 ± 0.007
	03/06/10	17/06/10	69.0 ± 6.2	0.034 ± 0.003	0.064 ± 0.010
	17/06/10	04/07/10	34.2 ± 5.2	0.020 ± 0.002	0.047 ± 0.008
	04/07/10	19/07/10	45.3 ± 8.1	0.027 ± 0.006	0.045 ± 0.008
	19/07/10	01/08/10	22.9 ± 2.9	0.012 ± 0.002	0.021 ± 0.006
	01/08/10	16/08/10	22.9 ± 11.5	0.013 ± 0.006	0.024 ± 0.011
	16/08/10	07/09/10	37.9 ± 3.9	0.026 ± 0.003	0.054 ± 0.009
Pointe Basse (PB) (Crozet)	12/01/10	10/02/10	23.0 ± 2.3	0.014 ± 0.002	0.056 ± 0.013
	10/02/10	13/03/10	24.0 ± 3.8	0.016 ± 0.001	0.076 ± 0.007
	13/03/10	23/04/10	12.8 ± 1.2	0.008 ± 0.001	0.034 ± 0.003
	23/04/10	15/05/10	41.2 ± 3.5	0.029 ± 0.003	0.084 ± 0.020
	15/05/10	10/06/10	21.0 ± 3.1	0.013 ± 0.002	0.062 ± 0.005
	10/06/10	27/07/10	17.9 ± 1.5	0.016 ± 0.001	0.063 ± 0.005
	27/07/10	06/08/10	69.9 ± 6.9	0.035 ± 0.004	0.13 ± 0.02
	06/08/10	03/09/10	50.6 ± 4.5	0.043 ± 0.002	0.14 ± 0.01
	03/09/10	11/09/10	151 ± 12	0.118 ± 0.034	0.30 ± 0.06
	11/09/10	24/09/10	33.0 ± 3.5	0.015 ± 0.001	0.038 ± 0.009
	24/09/10	18/10/10	40.8 ± 4.0	0.025 ± 0.002	0.085 ± 0.006
	18/10/10	26/10/10	100 ± 8	0.086 ± 0.006	0.23 ± 0.02
	26/10/10	11/11/10	42.8 ± 7.5	0.027 ± 0.002	0.11 ± 0.02

\*: measurement under detection limit

6: field blank contaminated, indicative values

*Annexes*

flux in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ Sites	Installation	Collection	Cu	Zn	As
Guillou (G) (Kerguelen)	21/11/08	30/11/08	0.015 $\pm$ 0.049	0*	0.010 $\pm$ 0.002
	30/11/08	08/12/08	0.060 $\pm$ 0.018	0*	0.014 $\pm$ 0.005
	08/12/08	07/01/09	0.094 $\pm$ 0.007	0.14 $\pm$ 0.10	0.019 $\pm$ 0.005
	07/01/09	08/02/09	0.059 $\pm$ 0.006	0.065 $\pm$ 0.055	0.015 $\pm$ 0.002
	08/02/09	02/03/09	0.043 $\pm$ 0.004	0.014 $\pm$ 0.040	0.013 $\pm$ 0.002
	02/03/09	29/03/09	0.015 $\pm$ 0.030	0*	0.011 $\pm$ 0.002
	29/03/09	01/05/09	0.076 $\pm$ 0.016	0.029 $\pm$ 0.069	0.016 $\pm$ 0.003
	01/05/09	28/05/09	0.019 $\pm$ 0.001	0*	0.0084 $\pm$ 0.0011
	28/05/09	05/07/09	0.033 $\pm$ 0.008	0*	0.014 $\pm$ 0.002
	05/07/09	04/08/09	0.032 $\pm$ 0.005	0.073 $\pm$ 0.049	0.015 $\pm$ 0.006
	04/08/09	11/09/09	0.073 $\pm$ 0.014	0.14 $\pm$ 0.07	0.028 $\pm$ 0.005
	11/09/09	02/10/09	0.061 $\pm$ 0.003	0.027 $\pm$ 0.071	0.017 $\pm$ 0.005
	02/10/09	03/11/09	0.046 $\pm$ 0.002	0.034 $\pm$ 0.031	0.013 $\pm$ 0.002
	03/11/09	08/12/09	0.049 $\pm$ 0.004	0.10 $\pm$ 0.07	0.0090 $\pm$ 0.0028
	08/12/09	22/12/09	0.10 $\pm$ 0.01	0*	0.013 $\pm$ 0.003
Jacky (J) (Kerguelen)	23/11/08	28/11/08	0.0084 $\pm$ 0.0031	0.034 $\pm$ 0.028	0.0040 $\pm$ 0.0022
	28/11/08	03/12/08	0.041 $\pm$ 0.023	0.19 $\pm$ 0.18	0.0090 $\pm$ 0.0035
	03/12/08	12/12/08	0.048 $\pm$ 0.003	0.11 $\pm$ 0.05	0.046 $\pm$ 0.007
	12/12/08	31/12/08	0.050 $\pm$ 0.005	0.37 $\pm$ 0.18	0.021 $\pm$ 0.004
	31/12/08	14/01/09	0.048 $\pm$ 0.006	0.44 $\pm$ 0.17	0.029 $\pm$ 0.005
	14/01/09	02/02/09	0.040 $\pm$ 0.003	0.11 $\pm$ 0.04	0.017 $\pm$ 0.005
	02/02/09	17/02/09	0.049 $\pm$ 0.003	0.17 $\pm$ 0.07	0.049 $\pm$ 0.007
	17/02/09	03/03/09	0.034 $\pm$ 0.004	0.093 $\pm$ 0.040	0.013 $\pm$ 0.002
	03/03/09	13/03/09	0.041 $\pm$ 0.008	0.091 $\pm$ 0.089	0.014 $\pm$ 0.002
	13/03/09	28/03/09	0.040 $\pm$ 0.004	0.35 $\pm$ 0.30	0.018 $\pm$ 0.004
	28/03/09	15/04/09	0.043 $\pm$ 0.006	0.14 $\pm$ 0.07	0.024 $\pm$ 0.011
	15/04/09	29/04/09	0.021 $\pm$ 0.003	0.018 $\pm$ 0.012	0.0065 $\pm$ 0.0016
	29/04/09	14/05/09	0.015 $\pm$ 0.005	0.032 $\pm$ 0.036	0.0045 $\pm$ 0.0026
	14/05/09	31/05/09	0.036 $\pm$ 0.005	0.13 $\pm$ 0.07	0.019 $\pm$ 0.005
	31/05/09	17/06/09	0.054 $\pm$ 0.005	0.20 $\pm$ 0.11	0.014 $\pm$ 0.004
	17/06/09	02/07/09	0.062 $\pm$ 0.005	0.25 $\pm$ 0.13	0.039 $\pm$ 0.008
	02/07/09	13/07/09	0.031 $\pm$ 0.003	0.12 $\pm$ 0.07	0.014 $\pm$ 0.003
	13/07/09	06/08/09	0.055 $\pm$ 0.004	0.21 $\pm$ 0.11	0.018 $\pm$ 0.004
	06/08/09	21/08/09	0.046 $\pm$ 0.004	0.12 $\pm$ 0.07	0.044 $\pm$ 0.008
	21/08/09	10/09/09	0.13 $\pm$ 0.01	0.25 $\pm$ 0.13	0.027 $\pm$ 0.005
	10/09/09	06/10/09	0.084 $\pm$ 0.006	0.29 $\pm$ 0.15	0.050 $\pm$ 0.009
	06/10/09	17/10/09	0.034 $\pm$ 0.003	0.075 $\pm$ 0.046	0.014 $\pm$ 0.003
	17/10/09	04/11/09	0.087 $\pm$ 0.006	0.18 $\pm$ 0.09	0.026 $\pm$ 0.005
	04/11/09	21/11/09	0.026 $\pm$ 0.002	0.092 $\pm$ 0.051	0.012 $\pm$ 0.003
	21/11/09	03/12/09	0.062 $\pm$ 0.005	0.17 $\pm$ 0.09	0.021 $\pm$ 0.005
	04/12/09	11/12/09	0.13 $\pm$ 0.01	0.47 $\pm$ 0.19	0.040 $\pm$ 0.010
	11/12/09	24/12/09	0.10 $\pm$ 0.01	0.34 $\pm$ 0.15	0.040 $\pm$ 0.012
24/12/09	04/01/10	0.058 $\pm$ 0.006	0*	0.028 $\pm$ 0.013	

*Annexes*

	04/01/10	10/01/10	0*	0*	0.013 ± 0.002
	10/01/10	31/01/10	0.031 ± 0.003	0.018 ± 0.035	0.0091 ± 0.0028
	31/01/10	05/03/10	0.020 ± 0.005	0.087 ± 0.047	0.0093 ± 0.0023
	05/03/10	22/03/10	0.042 ± 0.006	0*	0.018 ± 0.004
	22/03/10	07/04/10	0.025 ± 0.003	0*	0.012 ± 0.003
	07/04/10	27/04/10	0.024 ± 0.004	0*	0.011 ± 0.005
	27/04/10	12/05/10	0.067 ± 0.007	0*	0.016 ± 0.005
	12/05/10	03/06/10	0.083 ± 0.005	0.15 ± 0.07	0.060 ± 0.013
	03/06/10	17/06/10	0.12 ± 0.01	0.23 ± 0.10	0.039 ± 0.007
	17/06/10	04/07/10	0.082 ± 0.005	0.20 ± 0.08	0.048 ± 0.007
	04/07/10	19/07/10	0.10 ± 0.01	0.22 ± 0.09	0.033 ± 0.006
	19/07/10	01/08/10	0.083 ± 0.008	0.097 ± 0.039	0.090 ± 0.014
	01/08/10	16/08/10	0.043 ± 0.032	0.044 ± 0.071	0.014 ± 0.011
	16/08/10	07/09/10	0.10 ± 0.02	0.43 ± 0.16	0.031 ± 0.005
Pointe Basse (PB) (Crozet)	12/01/10	10/02/10	0.061 ± 0.002	0.16 ± 0.04	0.026 ± 0.003
	10/02/10	13/03/10	0.081 ± 0.003	0.24 ± 0.09	0.037 ± 0.004
	13/03/10	23/04/10	0.041 ± 0.002	0.14 ± 0.06	0.021 ± 0.002
	23/04/10	15/05/10	0.13 ± 0.01	0.32 ± 0.10	0.061 ± 0.017
	15/05/10	10/06/10	0.10 ± 0.01	0.38 ± 0.10	0.067 ± 0.004
	10/06/10	27/07/10	0.11 ± 0.01	0.45 ± 0.12	0.070 ± 0.005
	27/07/10	06/08/10	0.225 ± 0.003	0.38 ± 0.10	0.12 ± 0.01
	06/08/10	03/09/10	0.22 ± 0.01	1.01 ± 0.29	0.089 ± 0.005
	03/09/10	11/09/10	0.27 ± 0.01	0.21 ± 0.06	0.014 ± 0.001
	11/09/10	24/09/10	0.076 ± 0.003	0.07 ± 0.02	0.023 ± 0.002
	24/09/10	18/10/10	0.146 ± 0.003	0.27 ± 0.07	0.045 ± 0.003
	18/10/10	26/10/10	0.31 ± 0.01	1.21 ± 0.33	0.074 ± 0.011
	26/10/10	11/11/10	0.15 ± 0.03	0.37 ± 0.10	0.059 ± 0.006

\*: measurement under detection limit

6: field blank contaminated, indicative values

*Annexes*

flux in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ Sites	Installation	Collection	Rb	Sr	Ba
Guillou (G) (Kerguelen)	21/11/08	30/11/08	0.081 $\pm$ 0.005	4.45 $\pm$ 0.59	0.15 $\pm$ 0.02
	30/11/08	08/12/08	0.091 $\pm$ 0.005	3.50 $\pm$ 0.18	0.28 $\pm$ 0.05
	08/12/08	07/01/09	0.14 $\pm$ 0.01	7.96 $\pm$ 0.42	0.15 $\pm$ 0.04
	07/01/09	08/02/09	0.087 $\pm$ 0.008	4.57 $\pm$ 0.45	0.16 $\pm$ 0.02
	08/02/09	02/03/09	0.10 $\pm$ 0.01	4.27 $\pm$ 0.61	0.22 $\pm$ 0.02
	02/03/09	29/03/09	0.073 $\pm$ 0.008	3.84 $\pm$ 0.45	0.096 $\pm$ 0.017
	29/03/09	01/05/09	0.092 $\pm$ 0.008	4.71 $\pm$ 0.25	0.13 $\pm$ 0.04
	01/05/09	28/05/09	0.031 $\pm$ 0.003	1.64 $\pm$ 0.15	0.036 $\pm$ 0.015
	28/05/09	05/07/09	0.048 $\pm$ 0.008	2.27 $\pm$ 0.31	0.055 $\pm$ 0.023
	05/07/09	04/08/09	0.053 $\pm$ 0.007	2.24 $\pm$ 0.23	0.061 $\pm$ 0.016
	04/08/09	11/09/09	0.095 $\pm$ 0.009	3.86 $\pm$ 0.38	0.21 $\pm$ 0.04
	11/09/09	02/10/09	0.085 $\pm$ 0.004	4.22 $\pm$ 0.23	0.12 $\pm$ 0.03
	02/10/09	03/11/09	0.057 $\pm$ 0.003	2.86 $\pm$ 0.22	0.11 $\pm$ 0.01
	03/11/09	08/12/09	0.065 $\pm$ 0.003	3.02 $\pm$ 0.23	0.11 $\pm$ 0.02
	08/12/09	22/12/09	0.091 $\pm$ 0.005	3.43 $\pm$ 0.25	0.29 $\pm$ 0.03
Jacky (J) (Kerguelen)	23/11/08	28/11/08	0.024 $\pm$ 0.003	1.51 $\pm$ 0.15	0.029 $\pm$ 0.006
	28/11/08	03/12/08	0.019 $\pm$ 0.001	0.91 $\pm$ 0.07	0.054 $\pm$ 0.007
	03/12/08	12/12/08	0.061 $\pm$ 0.003	3.19 $\pm$ 0.21	0.22 $\pm$ 0.07
	12/12/08	31/12/08	0.10 $\pm$ 0.00	5.74 $\pm$ 0.30	0.34 $\pm$ 0.17
	31/12/08	14/01/09	0.13 $\pm$ 0.01	7.58 $\pm$ 0.39	0.19 $\pm$ 0.04
	14/01/09	02/02/09	0.076 $\pm$ 0.003	4.29 $\pm$ 0.31	0.14 $\pm$ 0.01
	02/02/09	17/02/09	0.097 $\pm$ 0.005	5.33 $\pm$ 0.37	0.17 $\pm$ 0.02
	17/02/09	03/03/09	0.051 $\pm$ 0.002	2.32 $\pm$ 0.19	0.11 $\pm$ 0.01
	03/03/09	13/03/09	0.095 $\pm$ 0.004	5.58 $\pm$ 0.29	0.082 $\pm$ 0.009
	13/03/09	28/03/09	0.072 $\pm$ 0.004	4.16 $\pm$ 0.26	0.12 $\pm$ 0.03
	28/03/09	15/04/09	0.092 $\pm$ 0.011	4.69 $\pm$ 0.57	0.22 $\pm$ 0.03
	15/04/09	29/04/09	0.036 $\pm$ 0.002	2.04 $\pm$ 0.11	0.05 $\pm$ 0.01
	29/04/09	14/05/09	0.030 $\pm$ 0.003	1.68 $\pm$ 0.14	0.08 $\pm$ 0.05
	14/05/09	31/05/09	0.033 $\pm$ 0.002	1.72 $\pm$ 0.11	0.16 $\pm$ 0.04
	31/05/09	17/06/09	0.045 $\pm$ 0.003	2.13 $\pm$ 0.15	0.23 $\pm$ 0.01
	17/06/09	02/07/09	0.061 $\pm$ 0.004	2.08 $\pm$ 0.15	0.28 $\pm$ 0.02
	02/07/09	13/07/09	0.063 $\pm$ 0.004	3.59 $\pm$ 0.26	0.085 $\pm$ 0.009
	13/07/09	06/08/09	0.063 $\pm$ 0.004	2.23 $\pm$ 0.16	0.22 $\pm$ 0.01
	06/08/09	21/08/09	0.043 $\pm$ 0.002	1.37 $\pm$ 0.10	0.12 $\pm$ 0.01
	21/08/09	10/09/09	0.14 $\pm$ 0.01	5.83 $\pm$ 0.42	0.75 $\pm$ 0.03
	10/09/09	06/10/09	0.12 $\pm$ 0.01	5.74 $\pm$ 0.41	0.31 $\pm$ 0.02
	06/10/09	17/10/09	0.057 $\pm$ 0.003	3.02 $\pm$ 0.22	0.15 $\pm$ 0.01
	17/10/09	04/11/09	0.075 $\pm$ 0.004	3.07 $\pm$ 0.22	0.52 $\pm$ 0.02
	04/11/09	21/11/09	0.038 $\pm$ 0.002	1.70 $\pm$ 0.12	0.13 $\pm$ 0.01
	21/11/09	03/12/09	0.096 $\pm$ 0.005	4.95 $\pm$ 0.36	0.28 $\pm$ 0.02
	04/12/09	11/12/09	0.19 $\pm$ 0.02	9.22 $\pm$ 0.74	0.88 $\pm$ 0.30
	11/12/09	24/12/09	0.098 $\pm$ 0.007	4.03 $\pm$ 0.21	0.60 $\pm$ 0.08
	24/12/09	04/01/10	0.12 $\pm$ 0.01	5.69 $\pm$ 0.43	0.49 $\pm$ 0.15

*Annexes*

	04/01/10	10/01/10	0.060 ± 0.004	3.33 ± 0.26	0.069 ± 0.009
	10/01/10	31/01/10	0.074 ± 0.009	4.27 ± 0.57	0.12 ± 0.06
	31/01/10	05/03/10	0.073 ± 0.005	4.55 ± 0.29	0*
	05/03/10	22/03/10	0.082 ± 0.005	4.92 ± 0.31	0*
	22/03/10	07/04/10	0.073 ± 0.003	4.52 ± 0.24	0*
	07/04/10	27/04/10	0.040 ± 0.004	2.25 ± 0.25	0*
	27/04/10	12/05/10	0.26 ± 0.01	16.5 ± 0.8	0.17 ± 0.31
	12/05/10	03/06/10	0.078 ± 0.005	3.77 ± 0.29	0.084 ± 0.167
	03/06/10	17/06/10	0.11 ± 0.01	5.38 ± 0.51	0.51 ± 0.13
	17/06/10	04/07/10	0.24 ± 0.01	14.7 ± 0.8	0.27 ± 0.11
	04/07/10	19/07/10	0.11 ± 0.01	4.64 ± 0.37	0.30 ± 0.09
	19/07/10	01/08/10	0.061 ± 0.005	1.25 ± 0.08	0.26 ± 0.03
	01/08/10	16/08/10	0.051 ± 0.027	2.43 ± 1.20	0.20 ± 0.13
	16/08/10	07/09/10	0.12 ± 0.02	1.89 ± 0.28	0.30 ± 0.11
Pointe Basse (PB) (Crozet)	12/01/10	10/02/10	0.11 ± 0.01	5.99 ± 0.39	0.23 ± 0.01
	10/02/10	13/03/10	0.33 ± 0.01	20.3 ± 1.1	0.27 ± 0.10
	13/03/10	23/04/10	0.19 ± 0.02	11.5 ± 1.3	0.081 ± 0.022
	23/04/10	15/05/10	0.45 ± 0.02	25.4 ± 1.2	0.49 ± 0.11
	15/05/10	10/06/10	0.32 ± 0.01	19.5 ± 1.2	0.23 ± 0.01
	10/06/10	27/07/10	0.297 ± 0.002	16.0 ± 0.7	0.22 ± 0.03
	27/07/10	06/08/10	0.61 ± 0.05	32.0 ± 3.2	0.597 ± 0.005
	06/08/10	03/09/10	0.47 ± 0.03	20.0 ± 1.6	0.69 ± 0.15
	03/09/10	11/09/10	0.24 ± 0.03	8.39 ± 1.12	1.13 ± 0.10
	11/09/10	24/09/10	0.35 ± 0.05	20.7 ± 1.0	0.21 ± 0.03
	24/09/10	18/10/10	0.44 ± 0.01	25.7 ± 1.1	0.46 ± 0.07
	18/10/10	26/10/10	0.348 ± 0.001	6.28 ± 0.38	1.40 ± 0.23
	26/10/10	11/11/10	0.32 ± 0.01	16.9 ± 0.7	0.34 ± 0.10

\*: measurement under detection limit

6: field blank contaminated, indicative values

*Annexes*

flux in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ Sites	Installation	Collection	La	Ce	Nd
Guillou (G) (Kerguelen)	21/11/08	30/11/08	0.022 $\pm$ 0.008	0.045 $\pm$ 0.016	0.018 $\pm$ 0.006
	30/11/08	08/12/08	0.052 $\pm$ 0.003	0.12 $\pm$ 0.01	0.042 $\pm$ 0.005
	08/12/08	07/01/09	0.033 $\pm$ 0.003	0.080 $\pm$ 0.006	0.030 $\pm$ 0.005
	07/01/09	08/02/09	0.029 $\pm$ 0.004	0.068 $\pm$ 0.011	0.026 $\pm$ 0.003
	08/02/09	02/03/09	0.034 $\pm$ 0.002	0.080 $\pm$ 0.006	0.027 $\pm$ 0.003
	02/03/09	29/03/09	0.019 $\pm$ 0.001	0.064 $\pm$ 0.033	0.017 $\pm$ 0.001
	29/03/09	01/05/09	0.025 $\pm$ 0.003	0.056 $\pm$ 0.009	0.022 $\pm$ 0.003
	01/05/09	28/05/09	0.0062 $\pm$ 0.0023	0.014 $\pm$ 0.004	0.0051 $\pm$ 0.0018
	28/05/09	05/07/09	0.012 $\pm$ 0.003	0.028 $\pm$ 0.009	0.010 $\pm$ 0.003
	05/07/09	04/08/09	0.0065 $\pm$ 0.0011	0.016 $\pm$ 0.002	0.0061 $\pm$ 0.0004
	04/08/09	11/09/09	0.029 $\pm$ 0.003	0.067 $\pm$ 0.006	0.026 $\pm$ 0.003
	11/09/09	02/10/09	0.021 $\pm$ 0.003	0.048 $\pm$ 0.005	0.018 $\pm$ 0.002
	02/10/09	03/11/09	0.019 $\pm$ 0.003	0.046 $\pm$ 0.006	0.017 $\pm$ 0.002
	03/11/09	08/12/09	0.025 $\pm$ 0.003	0.060 $\pm$ 0.007	0.021 $\pm$ 0.003
	08/12/09	22/12/09	0.062 $\pm$ 0.005	0.15 $\pm$ 0.01	0.055 $\pm$ 0.005
Jacky (J) (Kerguelen)	23/11/08	28/11/08	0.0023 $\pm$ 0.0007	0.0062 $\pm$ 0.0024	0.0024 $\pm$ 0.0008
	28/11/08	03/12/08	0.0043 $\pm$ 0.0007	0.011 $\pm$ 0.001	0.0041 $\pm$ 0.0005
	03/12/08	12/12/08	0.021 $\pm$ 0.001	0.050 $\pm$ 0.003	0.021 $\pm$ 0.006
	12/12/08	31/12/08	0.023 $\pm$ 0.003	0.058 $\pm$ 0.008	0.022 $\pm$ 0.003
	31/12/08	14/01/09	0.022 $\pm$ 0.001	0.056 $\pm$ 0.006	0.020 $\pm$ 0.001
	14/01/09	02/02/09	0.013 $\pm$ 0.001	0.033 $\pm$ 0.002	0.012 $\pm$ 0.001
	02/02/09	17/02/09	0.013 $\pm$ 0.001	0.032 $\pm$ 0.002	0.012 $\pm$ 0.001
	17/02/09	03/03/09	0.012 $\pm$ 0.001	0.029 $\pm$ 0.001	0.012 $\pm$ 0.001
	03/03/09	13/03/09	0.013 $\pm$ 0.001	0.033 $\pm$ 0.002	0.012 $\pm$ 0.001
	13/03/09	28/03/09	0.012 $\pm$ 0.001	0.029 $\pm$ 0.002	0.011 $\pm$ 0.001
	28/03/09	15/04/09	0.018 $\pm$ 0.003	0.050 $\pm$ 0.007	0.018 $\pm$ 0.002
	15/04/09	29/04/09	0.0072 $\pm$ 0.0004	0.019 $\pm$ 0.001	0.0064 $\pm$ 0.0004
	29/04/09	14/05/09	0.0063 $\pm$ 0.0026	0.015 $\pm$ 0.004	0.0055 $\pm$ 0.0011
	14/05/09	31/05/09	0.012 $\pm$ 0.001	0.031 $\pm$ 0.004	0.012 $\pm$ 0.001
	31/05/09	17/06/09	0.029 $\pm$ 0.002	0.073 $\pm$ 0.005	0.028 $\pm$ 0.003
	17/06/09	02/07/09	0.030 $\pm$ 0.002	0.089 $\pm$ 0.006	0.031 $\pm$ 0.003
	02/07/09	13/07/09	0.007 $\pm$ 0.001	0.021 $\pm$ 0.002	0.007 $\pm$ 0.001
	13/07/09	06/08/09	0.018 $\pm$ 0.001	0.054 $\pm$ 0.004	0.017 $\pm$ 0.002
	06/08/09	21/08/09	0.014 $\pm$ 0.001	0.033 $\pm$ 0.002	0.015 $\pm$ 0.001
	21/08/09	10/09/09	0.091 $\pm$ 0.007	0.20 $\pm$ 0.01	0.087 $\pm$ 0.008
	10/09/09	06/10/09	0.035 $\pm$ 0.003	0.095 $\pm$ 0.007	0.034 $\pm$ 0.003
	06/10/09	17/10/09	0.016 $\pm$ 0.001	0.046 $\pm$ 0.003	0.017 $\pm$ 0.002
	17/10/09	04/11/09	0.045 $\pm$ 0.003	0.12 $\pm$ 0.01	0.049 $\pm$ 0.005
	04/11/09	21/11/09	0.014 $\pm$ 0.001	0.039 $\pm$ 0.003	0.013 $\pm$ 0.001
	21/11/09	03/12/09	0.030 $\pm$ 0.002	0.081 $\pm$ 0.006	0.029 $\pm$ 0.003
	04/12/09	11/12/09	0.095 $\pm$ 0.009	0.229 $\pm$ 0.033	0.086 $\pm$ 0.010
	11/12/09	24/12/09	0.071 $\pm$ 0.009	0.18 $\pm$ 0.03	0.072 $\pm$ 0.009
24/12/09	04/01/10	0.070 $\pm$ 0.010	0.17 $\pm$ 0.02	0.069 $\pm$ 0.012	



*Annexes*

	04/01/10	10/01/10	0.011 ± 0.001	0.023 ± 0.002	0.014 ± 0.001
	10/01/10	31/01/10	0.018 ± 0.002	0.045 ± 0.004	0.017 ± 0.001
	31/01/10	05/03/10	0.0077 ± 0.0021	0.019 ± 0.002	0.0077 ± 0.0024
	05/03/10	22/03/10	0.015 ± 0.004	0.037 ± 0.003	0.015 ± 0.003
	22/03/10	07/04/10	0.0069 ± 0.0022	0.017 ± 0.001	0.0071 ± 0.0014
	07/04/10	27/04/10	0.0075 ± 0.0028	0.020 ± 0.001	0.0075 ± 0.0015
	27/04/10	12/05/10	0.031 ± 0.005	0.083 ± 0.012	0.032 ± 0.004
	12/05/10	03/06/10	0.016 ± 0.003	0.037 ± 0.004	0.016 ± 0.002
	03/06/10	17/06/10	0.058 ± 0.008	0.14 ± 0.02	0.060 ± 0.007
	17/06/10	04/07/10	0.029 ± 0.003	0.072 ± 0.004	0.030 ± 0.002
	04/07/10	19/07/10	0.035 ± 0.004	0.086 ± 0.012	0.035 ± 0.005
	19/07/10	01/08/10	0.018 ± 0.001	0.042 ± 0.002	0.018 ± 0.002
	01/08/10	16/08/10	0.019 ± 0.008	0.049 ± 0.020	0.021 ± 0.009
	16/08/10	07/09/10	0.037 ± 0.003	0.092 ± 0.006	0.038 ± 0.005
Pointe Basse (PB) (Crozet)	12/01/10	10/02/10	0.031 ± 0.005	0.063 ± 0.009	0.024 ± 0.002
	10/02/10	13/03/10	0.035 ± 0.004	0.071 ± 0.005	0.027 ± 0.004
	13/03/10	23/04/10	0.019 ± 0.001	0.035 ± 0.001	0.013 ± 0.001
	23/04/10	15/05/10	0.087 ± 0.028	0.17 ± 0.04	0.063 ± 0.017
	15/05/10	10/06/10	0.026 ± 0.001	0.055 ± 0.003	0.022 ± 0.003
	10/06/10	27/07/10	0.022 ± 0.002	0.048 ± 0.004	0.019 ± 0.001
	27/07/10	06/08/10	0.052 ± 0.003	0.113 ± 0.004	0.043 ± 0.004
	06/08/10	03/09/10	0.058 ± 0.004	0.13 ± 0.01	0.052 ± 0.004
	03/09/10	11/09/10	0.13 ± 0.02	0.36 ± 0.04	0.11 ± 0.01
	11/09/10	24/09/10	0.033 ± 0.011	0.070 ± 0.017	0.027 ± 0.005
	24/09/10	18/10/10	0.042 ± 0.004	0.089 ± 0.007	0.037 ± 0.003
	18/10/10	26/10/10	0.12 ± 0.01	0.30 ± 0.03	0.12 ± 0.01
	26/10/10	11/11/10	0.037 ± 0.004	0.081 ± 0.012	0.033 ± 0.008

\*: measurement under detection limit

6: field blank contaminated, indicative values

*Annexes*

flux in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ Sites	Installation	Collection	Pb	U	Ca
Guillou (G) (Kerguelen)	21/11/08	30/11/08	0.0049 $\pm$ 0.0034	0.0026 $\pm$ 0.0005	250 $\pm$ 35
	30/11/08	08/12/08	0.011 $\pm$ 0.003	0.0033 $\pm$ 0.0003	190 $\pm$ 23
	08/12/08	07/01/09	0.0061 $\pm$ 0.0011	0.0043 $\pm$ 0.0003	442 $\pm$ 49
	07/01/09	08/02/09	0.0052 $\pm$ 0.0011	0.0028 $\pm$ 0.0002	258 $\pm$ 34
	08/02/09	02/03/09	0.0068 $\pm$ 0.0013	0.0029 $\pm$ 0.0002	254 $\pm$ 46
	02/03/09	29/03/09	0.0028 $\pm$ 0.0008	0.0028 $\pm$ 0.0003	222 $\pm$ 33
	29/03/09	01/05/09	0.0058 $\pm$ 0.0012	0.0026 $\pm$ 0.0002	283 $\pm$ 34
	01/05/09	28/05/09	0.0017 $\pm$ 0.0004	0.0011 $\pm$ 0.0001	94 $\pm$ 12
	28/05/09	05/07/09	0.0072 $\pm$ 0.0020	0.0015 $\pm$ 0.0004	138 $\pm$ 26
	05/07/09	04/08/09	0.014 $\pm$ 0.004	0.0013 $\pm$ 0.0002	140 $\pm$ 22
	04/08/09	11/09/09	0.023 $\pm$ 0.005	0.0030 $\pm$ 0.0002	248 $\pm$ 35
	11/09/09	02/10/09	0.010 $\pm$ 0.003	0.0027 $\pm$ 0.0004	258 $\pm$ 28
	02/10/09	03/11/09	0.0045 $\pm$ 0.0009	0.0023 $\pm$ 0.0004	178 $\pm$ 21
	03/11/09	08/12/09	0.0051 $\pm$ 0.0012	0.0023 $\pm$ 0.0002	187 $\pm$ 23
	08/12/09	22/12/09	0.010 $\pm$ 0.003	0.0039 $\pm$ 0.0003	214 $\pm$ 17
Jacky (J) (Kerguelen)	23/11/08	28/11/08	0.0013 $\pm$ 0.0007	0.00051 $\pm$ 0.00014	79 $\pm$ 12
	28/11/08	03/12/08	0.0037 $\pm$ 0.0010	0.00050 $\pm$ 0.00008	47 $\pm$ 7
	03/12/08	12/12/08	0.0074 $\pm$ 0.0013	0.0017 $\pm$ 0.0002	163 $\pm$ 24
	12/12/08	31/12/08	0.0077 $\pm$ 0.0014	0.0027 $\pm$ 0.0002	312 $\pm$ 39
	31/12/08	14/01/09	0.023 $\pm$ 0.005	0.0041 $\pm$ 0.0002	411 $\pm$ 45
	14/01/09	02/02/09	0.0082 $\pm$ 0.0015	0.0023 $\pm$ 0.0002	237 $\pm$ 31
	02/02/09	17/02/09	0.012 $\pm$ 0.002	0.0029 $\pm$ 0.0002	301 $\pm$ 38
	17/02/09	03/03/09	0.012 $\pm$ 0.002	0.0014 $\pm$ 0.0001	135 $\pm$ 16
	03/03/09	13/03/09	0.0038 $\pm$ 0.0007	0.0028 $\pm$ 0.0002	329 $\pm$ 37
	13/03/09	28/03/09	0.0030 $\pm$ 0.0007	0.0023 $\pm$ 0.0002	237 $\pm$ 27
	28/03/09	15/04/09	0.013 $\pm$ 0.002	0.0023 $\pm$ 0.0006	262 $\pm$ 39
	15/04/09	29/04/09	0.0034 $\pm$ 0.0006	0.0013 $\pm$ 0.0002	119 $\pm$ 13
	29/04/09	14/05/09	0.0017 $\pm$ 0.0003	0.0010 $\pm$ 0.0001	97 $\pm$ 13
	14/05/09	31/05/09	0.0085 $\pm$ 0.0018	0.0013 $\pm$ 0.0002	94 $\pm$ 11
	31/05/09	17/06/09	0.012 $\pm$ 0.003	0.0018 $\pm$ 0.0001	114 $\pm$ 18
	17/06/09	02/07/09	0.019 $\pm$ 0.005	0.0021 $\pm$ 0.0002	107 $\pm$ 17
	02/07/09	13/07/09	0.018 $\pm$ 0.004	0.0017 $\pm$ 0.0001	218 $\pm$ 34
	13/07/09	06/08/09	0.024 $\pm$ 0.006	0.0018 $\pm$ 0.0001	136 $\pm$ 21
	06/08/09	21/08/09	0.030 $\pm$ 0.007	0.0013 $\pm$ 0.0001	88 $\pm$ 14
	21/08/09	10/09/09	0.024 $\pm$ 0.006	0.0046 $\pm$ 0.0004	341 $\pm$ 53
	10/09/09	06/10/09	0.023 $\pm$ 0.006	0.0036 $\pm$ 0.0003	328 $\pm$ 51
	06/10/09	17/10/09	0.0085 $\pm$ 0.0021	0.0021 $\pm$ 0.0002	185 $\pm$ 29
	17/10/09	04/11/09	0.013 $\pm$ 0.003	0.0027 $\pm$ 0.0002	164 $\pm$ 26
	04/11/09	21/11/09	0.0053 $\pm$ 0.0013	0.0011 $\pm$ 0.0001	97 $\pm$ 15
21/11/09	03/12/09	0.0099 $\pm$ 0.0024	0.0032 $\pm$ 0.0003	299 $\pm$ 47	
04/12/09	11/12/09	0.016 $\pm$ 0.004	0.0057 $\pm$ 0.0003	543 $\pm$ 50	
11/12/09	24/12/09	0.021 $\pm$ 0.004	0.0035 $\pm$ 0.0003	235 $\pm$ 19	
24/12/09	04/01/10	0.0059 $\pm$ 0.0020	0.0046 $\pm$ 0.0003	356 $\pm$ 61	

*Annexes*

	04/01/10	10/01/10	0*	0.0035 ± 0.0024	221 ± 21
	10/01/10	31/01/10	0.0051 ± 0.0018	0.0021 ± 0.0003	225 ± 35
	31/01/10	05/03/10	0.0030 ± 0.0006	0.0017 ± 0.0004	236 ± 26
	05/03/10	22/03/10	0.0080 ± 0.0015	0.0033 ± 0.0007	260 ± 30
	22/03/10	07/04/10	0.0046 ± 0.0009	0.0026 ± 0.0005	243 ± 28
	07/04/10	27/04/10	0.0060 ± 0.0022	0.0015 ± 0.0006	118 ± 18
	27/04/10	12/05/10	0.012 ± 0.002	0.0076 ± 0.0012	932 ± 103
	12/05/10	03/06/10	0.042 ± 0.008	0.0021 ± 0.0005	211 ± 26
	03/06/10	17/06/10	0.043 ± 0.008	0.0042 ± 0.0007	293 ± 40
	17/06/10	04/07/10	0.046 ± 0.008	0.0071 ± 0.0006	810 ± 89
	04/07/10	19/07/10	0.046 ± 0.008	0.0042 ± 0.0006	261 ± 34
	19/07/10	01/08/10	0.029 ± 0.005	0.0022 ± 0.0002	68 ± 8
	01/08/10	16/08/10	0.012 ± 0.008	0.0018 ± 0.0008	128 ± 66
	16/08/10	07/09/10	0.055 ± 0.016	0.0033 ± 0.0007	105 ± 17
Pointe Basse (PB) (Crozet)	12/01/10	10/02/10	0.0078 ± 0.0012	0.0029 ± 0.0004	323 ± 92
	10/02/10	13/03/10	0.016 ± 0.002	0.0095 ± 0.0005	1104 ± 154
	13/03/10	23/04/10	0.0037 ± 0.0009	0.0050 ± 0.0004	640 ± 111
	23/04/10	15/05/10	0.043 ± 0.010	0.013 ± 0.001	1411 ± 192
	15/05/10	10/06/10	0.066 ± 0.011	0.0095 ± 0.0010	1105 ± 157
	10/06/10	27/07/10	0.075 ± 0.012	0.0089 ± 0.0011	952 ± 117
	27/07/10	06/08/10	0.071 ± 0.009	0.013 ± 0.001	1865 ± 351
	06/08/10	03/09/10	0.14 ± 0.02	0.014 ± 0.003	1174 ± 181
	03/09/10	11/09/10	0.024 ± 0.005	0.0070 ± 0.0008	455 ± 306
	11/09/10	24/09/10	0.011 ± 0.002	0.0092 ± 0.0005	1162 ± 229
	24/09/10	18/10/10	0.037 ± 0.005	0.013 ± 0.001	1466 ± 192
	18/10/10	26/10/10	0.22 ± 0.03	0.013 ± 0.002	394 ± 291
	26/10/10	11/11/10	0.047 ± 0.007	0.0078 ± 0.0005	968 ± 189

\*: measurement under detection limit

6: field blank contaminated, indicative values

*Annexes*

flux in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ Sites	Installation	Collection	Mg	K	Na
Guillou (G) (Kerguelen)	21/11/08	30/11/08	970 $\pm$ 155	365 $\pm$ 57	8100 $\pm$ 1660
	30/11/08	08/12/08	743 $\pm$ 70	214 $\pm$ 33	5115 $\pm$ 860
	08/12/08	07/01/09	1953 $\pm$ 151	740 $\pm$ 115	19738 $\pm$ 2682
	07/01/09	08/02/09	1128 $\pm$ 106	423 $\pm$ 67	11926 $\pm$ 1443
	08/02/09	02/03/09	1081 $\pm$ 181	421 $\pm$ 99	11089 $\pm$ 2395
	02/03/09	29/03/09	940 $\pm$ 123	349 $\pm$ 55	8589 $\pm$ 1606
	29/03/09	01/05/09	1202 $\pm$ 101	430 $\pm$ 67	11518 $\pm$ 1437
	01/05/09	28/05/09	397 $\pm$ 39	127 $\pm$ 21	3476 $\pm$ 447
	28/05/09	05/07/09	437 $\pm$ 68	187 $\pm$ 38	4837 $\pm$ 684
	05/07/09	04/08/09	453 $\pm$ 61	193 $\pm$ 36	4914 $\pm$ 708
	04/08/09	11/09/09	787 $\pm$ 85	430 $\pm$ 88	9999 $\pm$ 1554
	11/09/09	02/10/09	826 $\pm$ 65	353 $\pm$ 57	9102 $\pm$ 1291
	02/10/09	03/11/09	561 $\pm$ 45	261 $\pm$ 43	7016 $\pm$ 850
	03/11/09	08/12/09	592 $\pm$ 56	274 $\pm$ 43	6658 $\pm$ 808
	08/12/09	22/12/09	648 $\pm$ 36	265 $\pm$ 58	5927 $\pm$ 1014
Jacky (J) (Kerguelen)	23/11/08	28/11/08	332 $\pm$ 50	82 $\pm$ 49	1896 $\pm$ 3482
	28/11/08	03/12/08	190 $\pm$ 24	53 $\pm$ 48	1067 $\pm$ 3511
	03/12/08	12/12/08	674 $\pm$ 89	185 $\pm$ 42	4415 $\pm$ 2022
	12/12/08	31/12/08	1316 $\pm$ 114	421 $\pm$ 68	10469 $\pm$ 1588
	31/12/08	14/01/09	1774 $\pm$ 138	589 $\pm$ 93	14898 $\pm$ 2230
	14/01/09	02/02/09	1014 $\pm$ 101	318 $\pm$ 54	8077 $\pm$ 1358
	02/02/09	17/02/09	1294 $\pm$ 119	431 $\pm$ 74	10793 $\pm$ 1886
	17/02/09	03/03/09	548 $\pm$ 49	161 $\pm$ 31	3802 $\pm$ 1349
	03/03/09	13/03/09	1397 $\pm$ 110	454 $\pm$ 77	12031 $\pm$ 2325
	13/03/09	28/03/09	985 $\pm$ 87	284 $\pm$ 51	7398 $\pm$ 1492
	28/03/09	15/04/09	1116 $\pm$ 156	365 $\pm$ 59	9113 $\pm$ 1488
	15/04/09	29/04/09	485 $\pm$ 38	135 $\pm$ 29	3288 $\pm$ 1303
	29/04/09	14/05/09	406 $\pm$ 36	111 $\pm$ 23	2592 $\pm$ 1219
	14/05/09	31/05/09	379 $\pm$ 34	104 $\pm$ 24	2458 $\pm$ 1077
	31/05/09	17/06/09	455 $\pm$ 50	123 $\pm$ 33	2918 $\pm$ 1530
	17/06/09	02/07/09	410 $\pm$ 46	116 $\pm$ 34	2507 $\pm$ 1697
	02/07/09	13/07/09	711 $\pm$ 78	271 $\pm$ 67	7016 $\pm$ 2554
	13/07/09	06/08/09	414 $\pm$ 46	161 $\pm$ 38	4199 $\pm$ 1256
	06/08/09	21/08/09	255 $\pm$ 28	100 $\pm$ 31	2096 $\pm$ 1685
	21/08/09	10/09/09	1017 $\pm$ 111	556 $\pm$ 123	13863 $\pm$ 2666
	10/09/09	06/10/09	1075 $\pm$ 118	478 $\pm$ 106	13148 $\pm$ 2443
	06/10/09	17/10/09	561 $\pm$ 62	212 $\pm$ 55	4866 $\pm$ 2378
	17/10/09	04/11/09	467 $\pm$ 52	180 $\pm$ 44	4033 $\pm$ 1532
	04/11/09	21/11/09	297 $\pm$ 33	107 $\pm$ 31	2292 $\pm$ 1501
21/11/09	03/12/09	961 $\pm$ 106	384 $\pm$ 89	10050 $\pm$ 2695	
04/12/09	11/12/09	1700 $\pm$ 116	642 $\pm$ 116	16240 $\pm$ 3333	
11/12/09	24/12/09	672 $\pm$ 41	232 $\pm$ 40	5011 $\pm$ 1502	
24/12/09	04/01/10	1085 $\pm$ 169	393 $\pm$ 65	9590 $\pm$ 1999	

*Annexes*

	04/01/10	10/01/10	678 ± 53	245 ± 59	5997 ± 3067
	10/01/10	31/01/10	715 ± 95	272 ± 53	6413 ± 1193
	31/01/10	05/03/10	758 ± 60	300 ± 47	7167 ± 869
	05/03/10	22/03/10	802 ± 68	300 ± 49	6994 ± 923
	22/03/10	07/04/10	778 ± 66	290 ± 46	6684 ± 831
	07/04/10	27/04/10	360 ± 57	132 ± 27	3114 ± 541
	27/04/10	12/05/10	3100 ± 242	1181 ± 184	29169 ± 3664
	12/05/10	03/06/10	637 ± 68	237 ± 37	5412 ± 668
	03/06/10	17/06/10	829 ± 83	320 ± 62	7224 ± 1278
	17/06/10	04/07/10	2702 ± 234	1066 ± 166	27231 ± 3296
	04/07/10	19/07/10	762 ± 72	304 ± 51	6788 ± 958
	19/07/10	01/08/10	150 ± 14	61 ± 10	1179 ± 151
	01/08/10	16/08/10	374 ± 195	145 ± 84	3224 ± 1778
	16/08/10	07/09/10	279 ± 44	136 ± 27	2275 ± 381
Pointe Basse (PB) (Crozet)	12/01/10	10/02/10	1033 ± 95	392 ± 39	8846 ± 13843
	10/02/10	13/03/10	3952 ± 364	1606 ± 137	39128 ± 14091
	13/03/10	23/04/10	2270 ± 321	889 ± 110	22019 ± 10561
	23/04/10	15/05/10	4925 ± 382	1985 ± 147	49332 ± 19619
	15/05/10	10/06/10	3865 ± 345	1545 ± 123	38086 ± 16171
	10/06/10	27/07/10	3436 ± 274	1437 ± 104	33236 ± 9696
	27/07/10	06/08/10	6619 ± 821	2749 ± 334	63753 ± 41036
	06/08/10	03/09/10	3991 ± 468	1712 ± 161	39302 ± 15421
	03/09/10	11/09/10	1287 ± 136	500 ± 75	10963 ± 50019
	11/09/10	24/09/10	4172 ± 333	1652 ± 123	38612 ± 32046
	24/09/10	18/10/10	5148 ± 402	2141 ± 161	51210 ± 18074
	18/10/10	26/10/10	1025 ± 101	491 ± 61	8554 ± 48050
	26/10/10	11/11/10	3217 ± 256	1314 ± 103	30799 ± 26051

\*: measurement under detection limit

6: field blank contaminated, indicative values

*Annexes*

flux in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ Sites	Installation	Collection	S	Si
Guillou (G) (Kerguelen)	21/11/08	30/11/08	479 $\pm$ 60	83.6 $\pm$ 38.8
	30/11/08	08/12/08	363 $\pm$ 12	147 $\pm$ 9
	08/12/08	07/01/09	942 $\pm$ 27	149 $\pm$ 10
	07/01/09	08/02/09	581 $\pm$ 40	110 $\pm$ 20
	08/02/09	02/03/09	531 $\pm$ 72	104 $\pm$ 9
	02/03/09	29/03/09	452 $\pm$ 47	49.4 $\pm$ 2.8
	29/03/09	01/05/09	535 $\pm$ 20	138 $\pm$ 36
	01/05/09	28/05/09	180 $\pm$ 12	23.3 $\pm$ 3.2
	28/05/09	05/07/09	259 $\pm$ 32	44.1 $\pm$ 16.5
	05/07/09	04/08/09	272 $\pm$ 33	19.2 $\pm$ 5.4
	04/08/09	11/09/09	444 $\pm$ 36	129 $\pm$ 22
	11/09/09	02/10/09	455 $\pm$ 15	89.9 $\pm$ 23.3
	02/10/09	03/11/09	311 $\pm$ 9	81.6 $\pm$ 4.4
	03/11/09	08/12/09	352 $\pm$ 17	74.8 $\pm$ 18.9
	08/12/09	22/12/09	396 $\pm$ 16	251 $\pm$ 17
Jacky (J) (Kerguelen)	23/11/08	28/11/08	189 $\pm$ 109	6
	28/11/08	03/12/08	125 $\pm$ 108	18
	03/12/08	12/12/08	460 $\pm$ 73	64
	12/12/08	31/12/08	733 $\pm$ 41	64
	31/12/08	14/01/09	940 $\pm$ 49	66
	14/01/09	02/02/09	561 $\pm$ 43	33
	02/02/09	17/02/09	894 $\pm$ 66	42
	17/02/09	03/03/09	333 $\pm$ 46	33
	03/03/09	13/03/09	672 $\pm$ 61	33
	13/03/09	28/03/09	518 $\pm$ 48	32
	28/03/09	15/04/09	644 $\pm$ 39	64
	15/04/09	29/04/09	247 $\pm$ 40	14
	29/04/09	14/05/09	188 $\pm$ 38	13
	14/05/09	31/05/09	203 $\pm$ 36	33
	31/05/09	17/06/09	223 $\pm$ 45	92
	17/06/09	02/07/09	235 $\pm$ 51	92
	02/07/09	13/07/09	421 $\pm$ 71	16
	13/07/09	06/08/09	274 $\pm$ 34	57
	06/08/09	21/08/09	187 $\pm$ 51	37
	21/08/09	10/09/09	578 $\pm$ 44	318
	10/09/09	06/10/09	633 $\pm$ 39	118
	06/10/09	17/10/09	342 $\pm$ 70	47
	17/10/09	04/11/09	290 $\pm$ 44	193
04/11/09	21/11/09	207 $\pm$ 45	38	
21/11/09	03/12/09	605 $\pm$ 68	106	
04/12/09	11/12/09	1226 $\pm$ 92	279	
11/12/09	24/12/09	541 $\pm$ 46	228	
24/12/09	04/01/10	854 $\pm$ 55	259	

---

*Annexes*

---

	04/01/10	10/01/10	538 ± 98	29
	10/01/10	31/01/10	675 ± 65	59.5 ± 5.4
	31/01/10	05/03/10	702 ± 24	20.7 ± 4.4
	05/03/10	22/03/10	748 ± 24	44.3 ± 10.8
	22/03/10	07/04/10	653 ± 24	20.1 ± 5.0
	07/04/10	27/04/10	343 ± 42	14.7 ± 5.8
	27/04/10	12/05/10	2189 ± 79	90.6 ± 16.8
	12/05/10	03/06/10	599 ± 31	41.0 ± 5.6
	03/06/10	17/06/10	729 ± 66	211 ± 43
	17/06/10	04/07/10	1945 ± 58	89.6 ± 20.8
	04/07/10	19/07/10	667 ± 37	138 ± 29
	19/07/10	01/08/10	127 ± 7	101 ± 6
	01/08/10	16/08/10	386 ± 34	94.2 ± 19.7
	16/08/10	07/09/10	404 ± 61	121 ± 10
Pointe Basse (PB) (Crozet)	12/01/10	10/02/10	999 ± 47	51.5 ± 6.0
	10/02/10	13/03/10	2728 ± 100	60.4 ± 22.7
	13/03/10	23/04/10	1487 ± 164	28.4 ± 7.0
	23/04/10	15/05/10	3237 ± 65	158 ± 15
	15/05/10	10/06/10	2722 ± 135	42.0 ± 5.7
	10/06/10	27/07/10	2384 ± 19	38.4 ± 4.9
	27/07/10	06/08/10	4532 ± 403	222 ± 45
	06/08/10	03/09/10	2953 ± 178	146 ± 25
	03/09/10	11/09/10	907 ± 79	512 ± 57
	11/09/10	24/09/10	2729 ± 57	82.2 ± 23.2
	24/09/10	18/10/10	3550 ± 35	112 ± 11
	18/10/10	26/10/10	1713 ± 19	359 ± 69
	26/10/10	11/11/10	2449 ± 30	93.6 ± 18.1

\*: measurement under detection limit

6: field blank contaminated, indicative values

## Annexe 5 :

**Flux de dépôt des REE pour chaque échantillon A  
des sites Jacky (Kerguelen) et Pointe Basse (Crozet).**

ng/m <sup>2</sup> /j	Installation	Collecte	La	Ce	Pr	Nd
Kerguelen (Jacky)	23/11/08	28/11/08	2.0 ± 0.2	4.4 ± 0.5	0.51 ± 0.10	2.0 ± 0.2
	28/11/08	03/12/08	3.9 ± 0.4	9.6 ± 1.0	0.97 ± 0.15	3.9 ± 0.5
	03/12/08	12/12/08	21 ± 2	48 ± 5	5.3 ± 0.6	20 ± 2
	12/12/08	31/12/08	26 ± 3	59 ± 6	6.1 ± 0.7	24 ± 3
	31/12/08	14/01/09	22 ± 2	48 ± 5	5.6 ± 0.7	21 ± 2
	14/01/09	02/02/09	13 ± 1	29 ± 3	3.1 ± 0.4	12 ± 1
	02/02/09	17/02/09	12 ± 1	28 ± 3	3.0 ± 0.4	12 ± 1
	17/02/09	03/03/09	12 ± 1	26 ± 3	2.8 ± 0.4	11 ± 1
	03/03/09	13/03/09	13 ± 1	30 ± 3	3.1 ± 0.4	12 ± 1
	13/03/09	28/03/09	13 ± 1	28 ± 3	3.2 ± 0.4	12 ± 1
	28/03/09	15/04/09	20 ± 2	47 ± 5	5.2 ± 0.6	20 ± 2
	15/04/09	29/04/09	7.1 ± 0.7	18 ± 2	1.8 ± 0.2	7.1 ± 0.8
	29/04/09	14/05/09	8.2 ± 0.8	16 ± 2	1.8 ± 0.2	7.3 ± 0.8
	14/05/09	31/05/09	12 ± 1	33 ± 3	3.1 ± 0.4	12 ± 1
	31/05/09	17/06/09	29 ± 3	70 ± 7	7.5 ± 0.9	30 ± 3
	17/06/09	02/07/09	30 ± 3	81 ± 8	7.7 ± 0.9	30 ± 3
	02/07/09	13/07/09	7.5 ± 0.8	18 ± 2	1.8 ± 0.2	7.0 ± 0.8
	13/07/09	06/08/09	18 ± 2	51 ± 5	5.0 ± 0.6	20 ± 2
	06/08/09	21/08/09	14 ± 1	31 ± 3	3.4 ± 0.4	13 ± 1
	21/08/09	10/09/09	91 ± 9	188 ± 19	22 ± 3	85 ± 10
	10/09/09	06/10/09	35 ± 3	87 ± 9	8.8 ± 1.0	35 ± 4
	06/10/09	17/10/09	16 ± 2	39 ± 4	4.0 ± 0.5	16 ± 2
	17/10/09	04/11/09	45 ± 4	108 ± 11	11 ± 1	45 ± 5
	04/11/09	21/11/09	14 ± 1	34 ± 3	3.6 ± 0.4	14 ± 2
	21/11/09	03/12/09	30 ± 3	76 ± 8	7.7 ± 0.9	30 ± 3
	04/12/09	11/12/09	90 ± 9	189 ± 19	21 ± 2	78 ± 8
	11/12/09	24/12/09	65 ± 7	153 ± 16	17 ± 2	64 ± 7
	10/01/10	31/01/10	17 ± 2	41 ± 4	4.4 ± 0.5	18 ± 2
	31/01/10	05/03/10	8.4 ± 0.8	18 ± 2	2.0 ± 0.2	7.7 ± 0.9
	05/03/10	22/03/10	14 ± 1	32 ± 3	3.3 ± 0.4	13 ± 1
	22/03/10	07/04/10	6.5 ± 0.7	15 ± 2	1.6 ± 0.2	6.1 ± 0.7
	07/04/10	27/04/10	7.4 ± 0.7	18 ± 2	1.9 ± 0.2	7.8 ± 0.9
	27/04/10	12/05/10	29 ± 3	70 ± 7	7.2 ± 0.8	27 ± 3
12/05/10	03/06/10	15 ± 2	36 ± 4	3.9 ± 0.4	15 ± 2	
03/06/10	17/06/10	53 ± 5	126 ± 13	14 ± 2	56 ± 6	
17/06/10	04/07/10	29 ± 3	70 ± 7	8.0 ± 0.9	32 ± 3	
04/07/10	19/07/10	38 ± 4	91 ± 9	9.6 ± 1.1	38 ± 4	
19/07/10	01/08/10	18 ± 2	42 ± 4	4.6 ± 0.5	18 ± 2	
01/08/10	16/08/10	14 ± 1	33 ± 3	3.5 ± 0.5	14 ± 2	
16/08/10	07/09/10	38 ± 4	88 ± 9	9.1 ± 1.1	36 ± 4	



*Annexes*

ng/m <sup>2</sup> /j	Installation	Collecte	Sm	Eu	Gd	Tb
Kerguelen (Jacky)	23/11/08	28/11/08	0.50 ± 0.07	0.11 ± 0.02	0.34 ± 0.09	0.052 ± 0.016
	28/11/08	03/12/08	0.88 ± 0.12	0.21 ± 0.04	0.57 ± 0.13	0.12 ± 0.02
	03/12/08	12/12/08	4.3 ± 0.5	1.0 ± 0.1	3.8 ± 0.5	0.55 ± 0.07
	12/12/08	31/12/08	4.8 ± 0.6	1.1 ± 0.2	4.4 ± 0.7	0.63 ± 0.09
	31/12/08	14/01/09	4.3 ± 0.5	1.1 ± 0.2	4.0 ± 0.7	0.56 ± 0.08
	14/01/09	02/02/09	2.4 ± 0.3	0.58 ± 0.09	2.2 ± 0.4	0.32 ± 0.05
	02/02/09	17/02/09	2.3 ± 0.3	0.61 ± 0.10	2.2 ± 0.4	0.33 ± 0.05
	17/02/09	03/03/09	2.2 ± 0.3	0.52 ± 0.09	1.8 ± 0.3	0.26 ± 0.04
	03/03/09	13/03/09	2.4 ± 0.3	0.59 ± 0.10	2.2 ± 0.4	0.33 ± 0.05
	13/03/09	28/03/09	2.5 ± 0.3	0.68 ± 0.11	2.3 ± 0.4	0.35 ± 0.05
	28/03/09	15/04/09	4.1 ± 0.5	1.1 ± 0.2	3.8 ± 0.6	0.57 ± 0.08
	15/04/09	29/04/09	1.5 ± 0.2	0.35 ± 0.06	1.3 ± 0.2	0.19 ± 0.03
	29/04/09	14/05/09	1.5 ± 0.2	0.39 ± 0.06	1.4 ± 0.2	0.19 ± 0.03
	14/05/09	31/05/09	2.4 ± 0.3	0.63 ± 0.10	2.3 ± 0.4	0.37 ± 0.05
	31/05/09	17/06/09	6.1 ± 0.7	1.4 ± 0.2	5.4 ± 1.0	0.80 ± 0.12
	17/06/09	02/07/09	6.3 ± 0.8	1.6 ± 0.3	5.9 ± 1.0	0.85 ± 0.13
	02/07/09	13/07/09	1.4 ± 0.2	0.35 ± 0.06	1.3 ± 0.2	0.19 ± 0.03
	13/07/09	06/08/09	4.1 ± 0.5	1.1 ± 0.2	3.7 ± 0.7	0.55 ± 0.08
	06/08/09	21/08/09	2.5 ± 0.3	0.61 ± 0.10	2.4 ± 0.4	0.35 ± 0.06
	21/08/09	10/09/09	17 ± 2	4.1 ± 0.7	16 ± 3	2.3 ± 0.3
	10/09/09	06/10/09	7.1 ± 0.8	1.7 ± 0.3	6.6 ± 1.1	0.99 ± 0.14
	06/10/09	17/10/09	3.4 ± 0.4	0.82 ± 0.13	3.0 ± 0.5	0.44 ± 0.07
	17/10/09	04/11/09	9.3 ± 1.1	2.4 ± 0.4	8.7 ± 1.4	1.3 ± 0.2
	04/11/09	21/11/09	2.9 ± 0.3	0.69 ± 0.10	2.7 ± 0.4	0.40 ± 0.05
	21/11/09	03/12/09	6.5 ± 0.7	1.6 ± 0.2	6.1 ± 0.9	0.94 ± 0.13
	04/12/09	11/12/09	16 ± 2	4.0 ± 0.5	15 ± 2	2.3 ± 0.3
	11/12/09	24/12/09	14 ± 2	3.5 ± 0.5	13 ± 2	2.0 ± 0.3
	10/01/10	31/01/10	3.6 ± 0.4	0.90 ± 0.12	3.5 ± 0.5	0.54 ± 0.07
	31/01/10	05/03/10	1.6 ± 0.2	0.36 ± 0.06	1.5 ± 0.2	0.23 ± 0.03
	05/03/10	22/03/10	2.7 ± 0.3	0.64 ± 0.10	2.5 ± 0.4	0.37 ± 0.06
	22/03/10	07/04/10	1.3 ± 0.2	0.31 ± 0.05	1.2 ± 0.2	0.18 ± 0.03
	07/04/10	27/04/10	1.7 ± 0.2	0.44 ± 0.07	1.6 ± 0.3	0.25 ± 0.04
	27/04/10	12/05/10	5.9 ± 0.7	1.4 ± 0.2	5.4 ± 0.8	0.84 ± 0.11
12/05/10	03/06/10	3.1 ± 0.4	0.82 ± 0.12	3.2 ± 0.5	0.46 ± 0.06	
03/06/10	17/06/10	12 ± 1	3.0 ± 0.4	11 ± 2	1.7 ± 0.2	
17/06/10	04/07/10	6.7 ± 0.8	1.8 ± 0.3	6.6 ± 1.0	1.0 ± 0.1	
04/07/10	19/07/10	8.0 ± 0.9	2.3 ± 0.4	8.2 ± 1.4	1.2 ± 0.2	
19/07/10	01/08/10	3.9 ± 0.5	0.96 ± 0.15	3.7 ± 0.6	0.53 ± 0.08	
01/08/10	16/08/10	2.9 ± 0.4	0.79 ± 0.16	2.9 ± 0.6	0.44 ± 0.08	
16/08/10	07/09/10	7.4 ± 0.9	1.8 ± 0.3	7.2 ± 1.2	1.1 ± 0.2	

*Annexes*

ng/m <sup>2</sup> /j	Installation	Collecte	Dy	Ho	Er
Kerguelen (Jacky)	23/11/08	28/11/08	0.30 ± 0.09	0.060 ± 0.054	0.20 ± 0.03
	28/11/08	03/12/08	0.68 ± 0.13	0.11 ± 0.06	0.36 ± 0.05
	03/12/08	12/12/08	3.2 ± 0.4	0.60 ± 0.08	1.6 ± 0.2
	12/12/08	31/12/08	3.7 ± 0.5	0.69 ± 0.09	1.8 ± 0.2
	31/12/08	14/01/09	3.5 ± 0.4	0.65 ± 0.09	1.7 ± 0.2
	14/01/09	02/02/09	1.8 ± 0.2	0.34 ± 0.05	0.87 ± 0.11
	02/02/09	17/02/09	1.8 ± 0.2	0.34 ± 0.05	0.91 ± 0.12
	17/02/09	03/03/09	1.5 ± 0.2	0.28 ± 0.07	0.75 ± 0.10
	03/03/09	13/03/09	1.8 ± 0.2	0.34 ± 0.05	0.96 ± 0.12
	13/03/09	28/03/09	1.9 ± 0.3	0.36 ± 0.05	0.99 ± 0.12
	28/03/09	15/04/09	3.2 ± 0.4	0.59 ± 0.08	1.6 ± 0.2
	15/04/09	29/04/09	1.1 ± 0.1	0.21 ± 0.03	0.58 ± 0.07
	29/04/09	14/05/09	1.1 ± 0.1	0.21 ± 0.03	0.54 ± 0.07
	14/05/09	31/05/09	2.0 ± 0.3	0.36 ± 0.05	1.0 ± 0.1
	31/05/09	17/06/09	4.7 ± 0.6	0.87 ± 0.12	2.3 ± 0.3
	17/06/09	02/07/09	4.6 ± 0.6	0.89 ± 0.12	2.4 ± 0.3
	02/07/09	13/07/09	1.1 ± 0.1	0.19 ± 0.04	0.47 ± 0.06
	13/07/09	06/08/09	3.2 ± 0.4	0.60 ± 0.09	1.6 ± 0.2
	06/08/09	21/08/09	1.9 ± 0.3	0.36 ± 0.10	0.89 ± 0.11
	21/08/09	10/09/09	13 ± 2	2.3 ± 0.3	6.2 ± 0.8
	10/09/09	06/10/09	5.5 ± 0.7	1.0 ± 0.1	2.6 ± 0.3
	06/10/09	17/10/09	2.5 ± 0.3	0.47 ± 0.07	1.2 ± 0.2
	17/10/09	04/11/09	7.2 ± 0.9	1.3 ± 0.2	3.5 ± 0.4
	04/11/09	21/11/09	2.2 ± 0.3	0.40 ± 0.05	1.1 ± 0.1
	21/11/09	03/12/09	5.0 ± 0.6	0.95 ± 0.12	2.6 ± 0.3
	04/12/09	11/12/09	12 ± 1	2.3 ± 0.3	6.3 ± 0.7
	11/12/09	24/12/09	11 ± 1	2.0 ± 0.3	5.5 ± 0.6
	10/01/10	31/01/10	3.0 ± 0.4	0.57 ± 0.07	1.5 ± 0.2
	31/01/10	05/03/10	1.2 ± 0.2	0.22 ± 0.03	0.59 ± 0.07
	05/03/10	22/03/10	2.0 ± 0.3	0.38 ± 0.05	1.0 ± 0.1
	22/03/10	07/04/10	0.97 ± 0.13	0.17 ± 0.03	0.51 ± 0.06
	07/04/10	27/04/10	1.4 ± 0.2	0.25 ± 0.04	0.68 ± 0.09
	27/04/10	12/05/10	4.8 ± 0.6	0.88 ± 0.11	2.3 ± 0.3
	12/05/10	03/06/10	2.5 ± 0.3	0.44 ± 0.06	1.3 ± 0.1
	03/06/10	17/06/10	8.9 ± 1.1	1.6 ± 0.2	4.5 ± 0.5
	17/06/10	04/07/10	5.5 ± 0.7	0.98 ± 0.13	2.6 ± 0.3
	04/07/10	19/07/10	6.3 ± 0.8	1.2 ± 0.2	3.3 ± 0.4
	19/07/10	01/08/10	2.7 ± 0.3	0.49 ± 0.08	1.4 ± 0.2
	01/08/10	16/08/10	2.2 ± 0.3	0.42 ± 0.07	1.2 ± 0.2
	16/08/10	07/09/10	5.4 ± 0.7	0.98 ± 0.13	2.7 ± 0.3

*Annexes*

ng/m <sup>2</sup> /j	Installation	Collecte	Tm	Yb	Lu
Kerguelen (Jacky)	23/11/08	28/11/08	0.02 ± 0.02	0.12 ± 0.02	0.014 ± 0.005
	28/11/08	03/12/08	0.04 ± 0.02	0.25 ± 0.04	0.039 ± 0.008
	03/12/08	12/12/08	0.23 ± 0.04	1.4 ± 0.2	0.20 ± 0.03
	12/12/08	31/12/08	0.24 ± 0.04	1.5 ± 0.2	0.22 ± 0.03
	31/12/08	14/01/09	0.23 ± 0.04	1.4 ± 0.2	0.19 ± 0.03
	14/01/09	02/02/09	0.12 ± 0.02	0.76 ± 0.10	0.10 ± 0.02
	02/02/09	17/02/09	0.12 ± 0.02	0.75 ± 0.10	0.10 ± 0.02
	17/02/09	03/03/09	0.10 ± 0.03	0.64 ± 0.09	0.087 ± 0.014
	03/03/09	13/03/09	0.12 ± 0.02	0.75 ± 0.10	0.11 ± 0.02
	13/03/09	28/03/09	0.12 ± 0.02	0.78 ± 0.10	0.11 ± 0.02
	28/03/09	15/04/09	0.22 ± 0.04	1.3 ± 0.2	0.20 ± 0.03
	15/04/09	29/04/09	0.073 ± 0.014	0.45 ± 0.06	0.064 ± 0.009
	29/04/09	14/05/09	0.076 ± 0.014	0.44 ± 0.05	0.063 ± 0.009
	14/05/09	31/05/09	0.13 ± 0.02	0.80 ± 0.10	0.11 ± 0.02
	31/05/09	17/06/09	0.32 ± 0.06	1.8 ± 0.2	0.26 ± 0.04
	17/06/09	02/07/09	0.32 ± 0.06	1.9 ± 0.2	0.27 ± 0.04
	02/07/09	13/07/09	0.069 ± 0.014	0.44 ± 0.06	0.059 ± 0.009
	13/07/09	06/08/09	0.21 ± 0.04	1.3 ± 0.2	0.18 ± 0.03
	06/08/09	21/08/09	0.12 ± 0.03	0.78 ± 0.10	0.11 ± 0.02
	21/08/09	10/09/09	0.85 ± 0.15	4.9 ± 0.6	0.70 ± 0.10
	10/09/09	06/10/09	0.38 ± 0.06	2.2 ± 0.3	0.32 ± 0.04
	06/10/09	17/10/09	0.17 ± 0.03	1.0 ± 0.1	0.14 ± 0.02
	17/10/09	04/11/09	0.48 ± 0.08	2.9 ± 0.4	0.42 ± 0.06
	04/11/09	21/11/09	0.14 ± 0.02	0.88 ± 0.10	0.12 ± 0.02
	21/11/09	03/12/09	0.36 ± 0.06	2.1 ± 0.2	0.30 ± 0.04
	04/12/09	11/12/09	0.83 ± 0.12	5.1 ± 0.6	0.75 ± 0.09
	11/12/09	24/12/09	0.73 ± 0.12	4.4 ± 0.5	0.65 ± 0.09
	10/01/10	31/01/10	0.21 ± 0.03	1.3 ± 0.1	0.18 ± 0.02
	31/01/10	05/03/10	0.077 ± 0.013	0.45 ± 0.06	0.066 ± 0.009
	05/03/10	22/03/10	0.14 ± 0.02	0.82 ± 0.10	0.12 ± 0.02
	22/03/10	07/04/10	0.064 ± 0.013	0.39 ± 0.05	0.054 ± 0.008
	07/04/10	27/04/10	0.093 ± 0.018	0.55 ± 0.07	0.081 ± 0.012
27/04/10	12/05/10	0.31 ± 0.05	1.9 ± 0.2	0.27 ± 0.03	
12/05/10	03/06/10	0.16 ± 0.03	0.97 ± 0.11	0.15 ± 0.02	
03/06/10	17/06/10	0.58 ± 0.10	3.6 ± 0.4	0.53 ± 0.07	
17/06/10	04/07/10	0.36 ± 0.06	2.1 ± 0.3	0.30 ± 0.04	
04/07/10	19/07/10	0.43 ± 0.08	2.6 ± 0.3	0.39 ± 0.05	
19/07/10	01/08/10	0.17 ± 0.03	1.0 ± 0.1	0.16 ± 0.02	
01/08/10	16/08/10	0.15 ± 0.03	0.92 ± 0.14	0.14 ± 0.02	
16/08/10	07/09/10	0.36 ± 0.06	2.2 ± 0.3	0.33 ± 0.05	

*Annexes*

ng/m <sup>2</sup> /j	Installation	Collecte	La	Ce	Pr	Nd
Crozet (Pointe Basse)	01/12/10	02/10/10	28 ± 3	54 ± 5	5.8 ± 0.7	22 ± 2
	02/10/10	03/13/10	38 ± 4	71 ± 7	7.8 ± 0.9	28 ± 3
	03/13/10	04/23/10	19 ± 2	35 ± 4	3.8 ± 0.4	14 ± 1
	04/23/10	05/15/10	107 ± 11	193 ± 19	21 ± 2	76 ± 8
	05/15/10	06/10/10	26 ± 3	54 ± 5	6.0 ± 0.7	22 ± 2
	06/10/10	07/27/10	21 ± 2	42 ± 4	4.3 ± 0.5	16 ± 2
	07/27/10	08/06/10	52 ± 5	111 ± 11	12 ± 1	46 ± 5
	08/06/10	09/03/10	56 ± 6	117 ± 12	13 ± 1	48 ± 5
	09/03/10	09/11/10	120 ± 12	365 ± 37	28 ± 3	103 ± 12
	09/11/10	09/24/10	42 ± 4	82 ± 8	8.8 ± 1.0	31 ± 3
	09/24/10	10/18/10	45 ± 4	89 ± 9	9.9 ± 1.1	36 ± 4
	10/26/10	11/11/10	41 ± 4	83 ± 8	9.3 ± 1.1	35 ± 4

ng/m <sup>2</sup> /j	Installation	Collecte	Sm	Eu	Gd	Tb
Crozet (Pointe Basse)	01/12/10	02/10/10	3.8 ± 0.4	1.1 ± 0.2	3.4 ± 0.5	0.46 ± 0.06
	02/10/10	03/13/10	4.8 ± 0.5	1.4 ± 0.2	4.2 ± 0.6	0.55 ± 0.07
	03/13/10	04/23/10	2.4 ± 0.3	0.72 ± 0.10	2.1 ± 0.3	0.28 ± 0.04
	04/23/10	05/15/10	13 ± 1	3.6 ± 0.5	11 ± 2	1.5 ± 0.2
	05/15/10	06/10/10	4.3 ± 0.5	1.0 ± 0.1	3.6 ± 0.5	0.50 ± 0.06
	06/10/10	07/27/10	3.1 ± 0.3	0.72 ± 0.10	2.7 ± 0.4	0.38 ± 0.05
	07/27/10	08/06/10	8.9 ± 1.1	2.2 ± 0.3	7.5 ± 1.3	1.1 ± 0.2
	08/06/10	09/03/10	9.0 ± 1.0	2.0 ± 0.3	7.5 ± 1.2	1.1 ± 0.2
	09/03/10	09/11/10	19 ± 2	5.7 ± 0.9	16 ± 3	2.2 ± 0.3
	09/11/10	09/24/10	5.6 ± 0.6	1.5 ± 0.2	4.3 ± 0.7	0.58 ± 0.08
	09/24/10	10/18/10	6.4 ± 0.7	1.6 ± 0.2	5.2 ± 0.8	0.70 ± 0.09
	10/26/10	11/11/10	6.5 ± 0.7	1.7 ± 0.2	5.3 ± 0.8	0.72 ± 0.10

ng/m <sup>2</sup> /j	Installation	Collecte	Dy	Ho	Er	Tm
Crozet (Pointe Basse)	01/12/10	02/10/10	2.3 ± 0.3	0.41 ± 0.05	1.0 ± 0.1	0.13 ± 0.02
	02/10/10	03/13/10	2.9 ± 0.3	0.49 ± 0.06	1.3 ± 0.1	0.16 ± 0.02
	03/13/10	04/23/10	1.4 ± 0.2	0.25 ± 0.03	0.65 ± 0.07	0.084 ± 0.013
	04/23/10	05/15/10	7.7 ± 0.9	1.4 ± 0.2	3.6 ± 0.4	0.46 ± 0.07
	05/15/10	06/10/10	2.6 ± 0.3	0.48 ± 0.06	1.3 ± 0.1	0.16 ± 0.02
	06/10/10	07/27/10	1.9 ± 0.2	0.36 ± 0.04	0.92 ± 0.10	0.12 ± 0.02
	07/27/10	08/06/10	5.2 ± 0.7	0.94 ± 0.15	2.5 ± 0.3	0.32 ± 0.06
	08/06/10	09/03/10	6.1 ± 0.8	1.1 ± 0.1	2.9 ± 0.3	0.39 ± 0.06
	09/03/10	09/11/10	12 ± 2	2.2 ± 0.3	5.7 ± 0.7	0.74 ± 0.14
	09/11/10	09/24/10	3.2 ± 0.4	0.55 ± 0.07	1.4 ± 0.2	0.16 ± 0.03
	09/24/10	10/18/10	4.1 ± 0.5	0.72 ± 0.09	1.9 ± 0.2	0.23 ± 0.03
	10/26/10	11/11/10	4.2 ± 0.5	0.71 ± 0.09	1.8 ± 0.2	0.25 ± 0.04

---

*Annexes*

---

ng/m <sup>2</sup> /j	Installation	Collecte	Yb	Lu
Crozet (Pointe Basse)	01/12/10	02/10/10	0.80 ± 0.09	0.11 ± 0.01
	02/10/10	03/13/10	0.93 ± 0.11	0.13 ± 0.02
	03/13/10	04/23/10	0.47 ± 0.06	0.066 ± 0.008
	04/23/10	05/15/10	2.7 ± 0.3	0.39 ± 0.05
	05/15/10	06/10/10	0.96 ± 0.11	0.14 ± 0.02
	06/10/10	07/27/10	0.73 ± 0.08	0.11 ± 0.01
	07/27/10	08/06/10	2.0 ± 0.3	0.28 ± 0.04
	08/06/10	09/03/10	2.3 ± 0.3	0.32 ± 0.04
	09/03/10	09/11/10	4.5 ± 0.6	0.61 ± 0.09
	09/11/10	09/24/10	0.98 ± 0.12	0.14 ± 0.02
	09/24/10	10/18/10	1.3 ± 0.1	0.19 ± 0.02
	10/26/10	11/11/10	1.4 ± 0.2	0.18 ± 0.02

---

## Annexe 6 :

### LISTE DES PUBLICATIONS

---

Articles *parus* (ou *in press*) dans des revues de rang A :

**Heimburger, A.**, M. Tharaud, F. Monna, R. Losno, K. Desboeufs and E. Bon Nguyen (2012), SLRS-5 elemental concentrations of thirty-three uncertified elements deduced from SLRS-5/SLRS-4 ratios, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 77-85.

**Heimburger, A.**, R. Losno, S. Triquet, F. Dulac, N. M. Mahowald (2012), Direct measurements of iron, cobalt and aluminium-derived-dust deposition at Kerguelen Islands, *Global Biogeochemical Cycles*, doi: 10.1029/2012GB004301.

**Heimburger, A.**, R. Losno, S. Triquet, E. Bon Nguyen. (2013), Atmospheric deposition fluxes of 26 elements over the Southern Indian Ocean: time series on Kerguelen and Crozet Islands, *Global Biogeochemical Cycles*, in press.

Yeghicheyan, D., C. Bossy, M. Bouhnik-Le Coz, C. Douchet, G. Granier, **A. Heimburger**, F. Lacan, A. Lanzanova, T. Rousseau, J.-L. Seidel, M. Tharaud, F. Candaudap, J. Chmeleff, C. Cloquet, S. Delpoux, M. Labatut, R. Losno, C. Pradoux, Y. Sivry, J. Sonke (2013), A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water standard SLRS-5 (NRC-CNRC), *Geostandards and Geoanalytical Research*, in press.

---

Article *en révision* dans des revues de rang A :

**Heimburger, A.**, R. Losno, S. Triquet (Mars 2013), Solubility of iron and other trace elements over the Southern Indian Ocean, *Biogeoscience*.

---

Articles *parus* dans la Solas Newsletter :

**Heimburger, A.**, R. Losno and N. M. Mahowald, (Eté 2012), field measured atmospheric deposition fluxes over the Southern Ocean, *Solas Newsletter n°14*, 16-17.

Losno, R. and **A. Heimburger** (Eté 2012), FLATOCOA : Atmospheric dust in South Hemisphere, *Solas Newsletter n°14*, p. 52.

---

Communications orales lors de congrès internationaux :

**Heimburger, A.**, R. Losno, S. Triquet, E. Bon Nguyen (2013), Atmospheric deposition fluxes and solubility over the Southern Indian Ocean : time series on Kerguelen and Crozet islands, *EGU General Assembly*, Vienna, 7-12 April.

**Heimburger, A.** (2011), Atmospheric deposition of trace metals over the Southern Ocean : a time series at Kerguelen and Crozet Islands, *SOLAS Summer School*, Cargèse, France, 29 August-10 September.

**Heimburger, A.**, R. Losno, F. Dulac (2011), Atmospheric deposition of trace elements over the South Indian Ocean: a time series at Kerguelen islands, *AGU-ASLO Aquatic Sciences Meeting*, Puerto Rico, San Juan, 14-18 February.

---

Communications orales lors de séminaires nationaux :

Losno, R., **A. Heimburger**, S. Triquet, E. Bon Nguyen (2013), Kerguelen et Crozet : deux archipels clés pour une mesure des retombées atmosphériques continentales dans l'océan austral, *CNFRA*, Paris, France, 16-17 Mai.

**Heimburger, A.**, R. Losno, S. Triquet, E. Bon Nguyen and A. Perot (2011), Dust deposition over the Southern Ocean: time series at Kerguelen and Crozet islands, *SOLAS IGAC*, Paris, France, 29-30 Juin.

Losno, R., S. Triquet, E. Bon Nguyen, S. Chevallier and **A. Heimburger** (2011), Mercury total deposition at Kerguelen Island, *SOLAS IGAC*, Paris, France, 29-30 Juin.

---

Communications orales lors de séminaires internationaux :

**Heimburger, A.**, R. Losno, S. Triquet, E. Bon Nguyen and A. Perot (2012), Atmospheric deposition of trace metals over the Southern Ocean : a time series at Kerguelen and Crozet Islands, Department of Earth and Atmospheric Sciences, Cornell University, Ithaca, New York, USA.

**Heimburger, A.**, R. Losno, S. Triquet, E. Bon Nguyen and A. Perot (2011), Dust deposition over the Southern Ocean : a time series at Kerguelen and Crozet Islands, Buenos Aires University, Argentina.

**Heimburger, A.**, R. Losno, S. Triquet, E. Bon Nguyen and A. Perot (2011), Dust deposition over the Southern Ocean : a time series at Kerguelen and Crozet Islands, CITEFA, Buenos Aires, Argentina.

---

Posters présentés lors de congrès internationaux :

**Heimburger, A.**, R. Losno, F. Dulac and N. Mahowald (2012), Atmospheric deposition of trace elements over the Southern Indian Ocean, *SOLAS Open Science Conference*, Cle Elum, USA, 7-10 May.

Losno, R., E. Quel, J. Salvador, F. Monna, S. Lafon, P. Ristori, **A. Heimbürger**, D. Bulnes, Z. Qu, L. Otero, A. Quesne, Y. Balkanski, S. Triquet, E. Journet, P. Ausset, D. Ruiz-Pino and G. Bergametti (2012), Dust emission from Patagonia, *SOLAS Open Science Conference*, Cle Elum, USA, 7-10 May.

Triquet, S., E. Bon Nguyen, **A. Heimbürger** and R. Losno (2012), Remote atmosphere sampling and storage for mercury and very low level trace metals, *SOLAS Open Science Conference*, Cle Elum, USA, 7-10 May.

**Heimbürger, A.** (2011), Atmospheric deposition of trace metals over the Southern Ocean : a time series at Kerguelen and Crozet Islands, *SOLAS Summer School*, Cargèse, France, 29 August-10 September.

Losno, R., S. Triquet, S. Lafon, **A. Heimbürger**, F. Dulac, F. Montoya and A. Demaret (2010), Atmospheric transport to Kerguelen and the South Indian Ocean- 8 months of measurements, *AGU-Open Sciences Meeting*, Portland, USA, 22-26 February.

Losno, R., S. Triquet, S. Lafon, **A. Heimbürger**, F. Dulac, F. Montoya and A. Demaret (2009), Deposition of trace metals and metalloids on Kerguelen Islands : the FLATOCOA program, *SOLAS OSC*, Barcelone, Espagne, 16-19 November.

---

Poster présenté à un séminaire national :

**Heimbürger, A.** (2013), Analyses de métaux traces dans l'environnement, calculs d'incertitudes, blancs et limites de détection, *DIM Analytics*, Paris, France, 18-19 Avril.

---

Communications orales au sein du laboratoire :

**Heimbürger, A.** (2012), Dépôt de l'aérosol minéral au dessus de l'Océan Austral : série temporelle aux îles Kerguelen et de Crozet, présentation troisième année de thèse, LISA, Créteil, France.

**Heimbürger, A.**, R. Losno, S. Triquet, E. Bon Nguyen (2012), Présentation de l'article « Atmospheric deposition fluxes of 26 elements over the Southern Indian Ocean : Times series on Kerguelen and Crozet Islands », réunion thématique, LISA, Créteil, France.

**Heimbürger, A.** (2012), Présentation de la HR-ICP-MS, réunion de groupe, LISA, Paris, France.

**Heimbürger, A.** (2011), Dépôt de l'aérosol minéral au dessus de l'Océan Austral, présentation de première année de thèse, LISA, Créteil, France.